

**Der elektrische Feldgradient
in
Fluoriden**

von
Kurt Reuter
aus
Nürnberg

1979
—

1979 ■ 110

Der elektrische Feldgradient in Fluoriden

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Kurt Reuter
aus
Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fachbereichen der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 14.2.1979

Vorsitzender der Promotionskommission: Professor Dr. E. Schweizer

Erstberichterstatte: Professor Dr. W. Kreische

Zweitberichterstatte: Professor Dr. J. Christiansen

ZUSAMMENFASSUNG

Die elektrische Quadrupolhyperfeinwechselwirkung wurde in verschiedenen Fluoriden mit der Methode der zeitlich differentiellen Beobachtung der gestörten γ -Winkelverteilung und des Kern-Hanle-Effektes an der 197keV-Strahlung des $5/2^+$ -Niveaus im ^{19}F untersucht, wobei die Anregung dieses Zustandes durch inelastische Protonenstreuung erfolgte.

Die Abhängigkeit der Quadrupolkopplungskonstanten von der Art der chemischen Bindung des Sondenatoms zu seinen Liganden wurde in Fluoriden zweiwertiger Übergangsmetalle und in rein kovalenten Molekülen, wie $(\text{CF}_2)_n$ oder SF_6 , gemessen. Es wird gezeigt, daß die Theorie von Townes und Dailey in der Lage ist, die elektrischen Feldgradienten in allen diesen Fluoriden quantitativ zu beschreiben.

Zur Klärung der Frage nach dem Einfluß der strahlinduzierten Defekte in Nichtmetallen wurden Messungen an kubischen Fluoriden im Temperaturbereich zwischen 80K und 1050K durchgeführt. Da am Fluorkernort in ungestörten kubischen Kristallen die elektrische Quadrupolwechselwirkung verschwindet, kann der Einfluß der Defekte direkt beobachtet werden.

Als Ergebnis erhält man für CaF_2 bei Temperaturen unterhalb Raumtemperatur zwei verschiedene Feldgradienten mit Kopplungskonstanten von etwa 27 MHz und 3 MHz: ferner ist die Anisotropie der γ -Winkelverteilung bis zu einer Temperatur von 1050 K gegenüber dem durch die Kernreaktion festgelegten Wert abgeschwächt. Durch Winkelverteilungsmessungen an $\text{CaF}_2/\text{PrF}_3$ -Mischkristallen, die eine in einem weiten Konzentrationsbereich variable Konzentration von F^- -Zwischengitterionen enthalten, wurde gezeigt, daß das Auftreten der 3 MHz-Frequenz mit der Konzentration von F^- -Zwischengitterionen in CaF_2 korreliert ist.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Dienstzeit am Tandemlabor des Physikalischen Instituts der Universität Erlangen-Nürnberg in der Zeit von 1975 - 1978; sie hätte ohne die maßgebliche Beteiligung zahlreicher Personen und Institutionen nicht in dieser Form entstehen können.

Herrn Professor Dr.J.Christiansen, an dessen Institut die dieser Arbeit zugrundeliegenden Messungen entstanden, danke ich für die großzügig gewährte finanzielle und ideelle Unterstützung.

Herrn Professor Dr.W.Kreische danke ich für die Überlassung des Themas, für viele weiterführende Diskussionen, für seine Unterstützung bei den Strahlzeiten und für sein ständiges Interesse an dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt den Herren H.U.Maar, H.Niedrig und K.Roth für zahllose fruchtbare und weiterführende Diskussionen und ihren Einsatz bei den Experimenten.

Bei Frau U.Frey, den Herren H.Hohenstein, K.Jena, M.Meinhold, H.Pemsel und bei Frau U.Pechtl bedanke ich mich ganz herzlich für die uneigennützige, permanente Hilfe in den oftmals aufreibenden Tag- und Nachtschichten bei den Beschleunigerexperimenten.

Ich möchte an dieser Stelle nicht versäumen, den Herren R.Böhm, Dr.R. Keitel, Dr.W.Witthuhn und Dr.W.Sandner für die fruchtbare und angenehme Zusammenarbeit in Seminaren und Diskussionen, sowie in Fragen der Beschleunigerstrahlpulsung und der Spektrenauswertung herzlich zu danken.

Dem Bundesministerium für Forschung und Technologie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die großzügige finanzielle Unterstützung gedankt.

Mein besonderer (nichtphysikalischer) Dank gilt schließlich meiner Frau und meiner Tochter, die mich während der Entstehungszeit dieser Arbeit daran hinderten zu einem Stück Inventar des Physikalischen Instituts zu werden.

Erlangen im November 1978

Kurt Reuter

<u>Inhalt:</u>	Seite
<u>1. Einleitung</u>	1
<u>2. Grundlagen der Quadrupolwechselwirkung</u>	3
<u>3. Elektrische Feldgradienten (EFG) in Nichtmetallen</u>	8
3.1. Theoretische Ansätze	8
3.1.1. Ionischer Beitrag	10
3.1.2. Kovalenter Beitrag	12
3.2. Experimentelle Daten	18
<u>4. Experimentelle Methoden zur Bestimmung der Quadrupol-</u> <u>kopplungskonstanten</u>	20
4.1. Überblick über die Meßverfahren	20
4.2. Methode der gestörten γ -Winkelverteilung	21
4.3. Kern-Hanle-Effekt	25
<u>5. Experimenteller Teil</u>	29
5.1. Experimentelle Details	29
5.1.1. Kernphysikalische Daten des Sondenkerns und Beschleunigerspezifikation	29
5.1.2. Targetpräparation	31
5.1.3. Meßanordnung und Elektronik	33
5.2. Auswerteverfahren	39
5.3. Ergebnisse	44
5.3.1. Nichtkubische Fluoride	44
5.3.2. Kubische Fluoride	52
<u>6. Einfluß der Strahlenschäden auf die γ-Winkelverteilung</u> <u>in Isolatoren</u>	67
6.1. Abbremsung schneller Ionen in Festkörpern	69
6.2. Diskussion der Ergebnisse	73
6.2.1. Abhängigkeit der Amplitude $A_{22}(0)$ vom Targetmaterial	73
6.2.2. Der EFG in CaF_2 und $\text{CaF}_2/\text{MeF}_3$ -Misch- kristallen	76
<u>7. Einfluß der kovalenten Bindung auf den EFG in Fluoriden</u>	86
7.1. Der EFG in kovalenten Fluorverbindungen	86
7.2. Der EFG in den rutilen Fluoriden der Übergangsmetalle	91
<u>8. Schlußbemerkung</u>	93
<u>Anhang</u>	94
A1. Quadrupolkopplungskonstanten in Fluoriden	94
A2. Röntgenstreudaten und Schmelzdiagramm des Misch- kristallsystems CaF_2/VF_3	98
Literaturverzeichnis	100

1. EINLEITUNG

Die Untersuchung der elektrischen Quadrupolhyperfeinwechselwirkung in Festkörpern hat seit der Entdeckung der Kernquadrupolresonanz durch Dehmelt und Krüger 1951 (DehK 51) ein stark zunehmendes Interesse unter Physikern und Chemikern gefunden. Durch die bahnbrechenden Arbeiten von Townes und Dailey ab 1949 wurde klar, daß die Meßgröße, die Quadrupolkonstante e^2qQ/h und insbesondere der elektrische Feldgradient eq Informationen über Molekülstrukturen und die chemische Bindung liefern können.

Eine Anwendung der Kernquadrupolkonstanten ist der sensitive Test für Elektronenwellenfunktionen in Wenigelektronenmolekülen, mit deren Hilfe sich der elektrische Feldgradient (EFG) parameterfrei vorhersagen läßt.

Zum anderen wurden die experimentell bestimmten Quadrupolkopplungskonstanten verwendet, um die Elektronenverteilung in der Umgebung des Sondenkerns näherungsweise zu bestimmen und diese Information mit anderen experimentellen Parametern zu vergleichen. Dies führte dazu, daß die Konzepte des "ionischen Charakters" oder des "Doppelbindungscharakters" einer Bindung zahlenmäßig erfaßt werden konnten.

Das größte Datenmaterial an Quadrupolkopplungskonstanten liegt zweifellos für die Halogene Chlor, Brom und Jod vor; das einzige stabile Fluorisotop ^{19}F hat im Grundzustand den Kernspin $1/2$ und ist somit für Kernquadrupolresonanzuntersuchungen nicht verwendbar.

Mit kernphysikalischen Methoden gelang es in den letzten Jahren, Quadrupolkopplungskonstanten am zweiten angeregten Kernzustand des ^{19}F und am β -instabilen Grundzustand des ^{20}F zu messen. Da diese Experimente einen Teilchenbeschleuniger bzw. einen Kernreaktor mit hohem Neutronenfluß erfordern, wurde bislang nur wenig Datenmaterial gesammelt.

Die Anwendung der Methode der gestörten γ -Winkelverteilung war ursprünglich auf rein kernphysikalische Fragestellungen beschränkt. Dabei ging es zunächst um die Bestimmung von magnetischen Momenten angeregter Kernzustände. Um den Einfluß der Strahlenschäden möglichst gering zu halten, wurden die Experimente bei hohen Temperaturen in Metallen oder metallischen Schmelzen durchgeführt. Ionenkristalle wurden nur dann als Targets für die Beschleunigerexperimente benutzt, wenn die Präparation eines elementaren Targets zu große Schwierigkeiten bereitete.

Erst in den letzten Jahren, als das Interesse an den Kernmomenten in der Kernphysik deutlich nachließ, und gleichzeitig die Erforschung von Strahlenschäden in Materialien gesellschaftsrelevant wurde, griff man die früher als störend empfundenen Festkörpereffekte wieder auf.

Daß sich die Methode der γ -Winkelverteilung vorwiegend in metallischen Systemen manifestierte, hat den Grund darin, daß die nichtnuklearen Methoden (z.B. NMR, NQR) wegen des auftretenden Skineffektes an metallischen Proben praktisch nicht durchführbar sind. Während es für die Methode der gestörten γ -Winkelverteilung nahezu von jedem Element Isotope mit geeigneten isomeren Kernzuständen gibt, bleibt die β -NMR auf wenige Kerne beschränkt (im Wesentlichen ^8Li , ^{20}F , ^{28}Al , ^{110}Ag , ^{116}In).

Bei dem Versuch, die experimentellen Daten von Kernquadrupoluntersuchungen in Hinblick auf den elektrischen Feldgradienten zu interpretieren, begegnet man der Schwierigkeit, daß die Meßgröße e^2qQ/h neben dem EFG auch das Kernquadrupolmoment enthält. Dieses ist in vielen Fällen nur sehr unzuverlässig bekannt, d.h. interpretierbare Ergebnisse erhält man nur, wenn man die Abhängigkeit der Kopplungskonstanten eines Kernzustandes von makroskopischen Festkörperparametern untersucht. Solche Experimente wurden für diese Arbeit am zweiten angeregten Kernzustand des ^{19}F durchgeführt.

Nach einer knappen Abhandlung der theoretischen Grundlagen der Quadrupolwechselwirkung (Kapitel 2) werden in Kap. 3 die wesentlichen theoretischen Modelle für den EFG in Nichtmetallen aufgezeigt; eine Zusammenstellung der EFG-Daten an Fluorisotopen, soweit sie aus der Literatur bekannt sind, ist angefügt.

Von den experimentellen Methoden zur Bestimmung von Quadrupolkopplungskonstanten werden nur die Methode der gestörten γ -Winkelverteilung und des Kern-Hanle-Effektes beschrieben, und dies auch nur in einem für das Verständnis der Arbeit notwendigen Umfang. Die Diskussion der Ergebnisse in den Fluoriden geht zum einen auf die Problematik des Abbremsvorganges von schnellen Ionen in Nichtmetallen, insbesondere auf die dabei erzeugten Strahlenschäden ein (Kap. 6), zum anderen wird der Einfluß der teilweise kovalenten Bindung des Fluor in verschiedenen Festkörpern auf die Größe des EFG am Kernort (in Kap. 7) untersucht.

2. GRUNDLAGEN DER QUADRUPOLOWECHSELWIRKUNG

Im folgenden sollen die Theorie der statischen elektrischen Wechselwirkung eines Atomkerns mit seiner Umgebung kurz skizziert und in diesem Zusammenhang häufig benutzte Größen definiert werden. Eine ausführliche Darstellung findet man in den Lehrbüchern der theoretischen Elektrizitätslehre (Jac 75).

Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen der Ladungsverteilung eines Atomkerns (Ladungsdichte ϱ_n) und derjenigen seiner Umgebung (Atomhülle, Ionengitter, Kristallelektronen; Ladungsdichte ϱ_s) wird

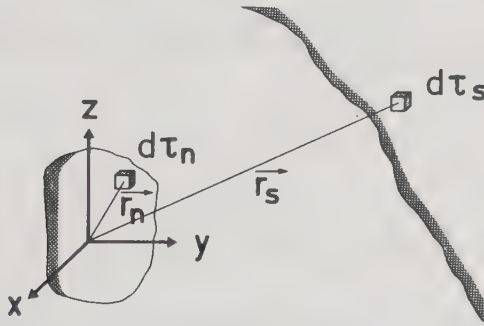


Abb.2.1.: Ladungsverteilung des Atomkerns (Index n) und seiner Umgebung (Index s).

durch den Hamiltonoperator H_{el} beschrieben, wobei die Symbole in Abb. 2.1. definiert sind:

$$H_{el} = \iint_{\tau_s} \frac{\varrho_s(\underline{r}_s) \varrho_n(\underline{r}_n) d\tau_s d\tau_n}{|\underline{r}_s - \underline{r}_n|} \quad (2.1)$$

Der Term $1/|\underline{r}_s - \underline{r}_n|$ läßt sich nach Produkten von Kugelflächenfunktionen entwickeln:

$$\frac{1}{|\underline{r}_s - \underline{r}_n|} = 4\pi \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^{+k} (-1)^m \frac{1}{2k+1} \frac{r_s^k}{r_s^{k+1}} Y_k^m(\theta_s, \varphi_s) Y_k^{-m}(\theta_n, \varphi_n) \quad (2.2)$$

Das Symbol r_s bedeutet, daß von r_s und r_n der jeweils kleinere Wert

einzusetzen ist; für $r_s >$ gilt entsprechend das umgekehrte.

Terme mit $r_s < r_n$ rühren von einer endlichen Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort her und führen zu Isomerie- und Isotopieverschiebungen. Da im Wesentlichen nur s-Elektronen den Kern durchdringen, und, wie noch gezeigt wird, diese nichts zur Quadrupolaufspaltung beitragen, kann zur Berechnung der Quadrupolwechselwirkung der Ausdruck für die elektrostatische Wechselwirkungsenergie (2.1) in einen Kern- und einen Umgebungsanteil faktorisiert werden:

$$H_{el} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4}{2k+1} \sum_{m=-k}^{+k} (-1)^m T_m^{(k)} V_{-m}^{(k)} \quad (2.3)$$

wobei $T_m^{(k)}$ und $V_m^{(k)}$ die Tensoroperatoren der elektrischen Kernmultipolmomente bzw. des Feldes sind:

$$T_m^{(k)} = \int \tau_n^k r_n^k Y_k^m(\theta_n, \varphi_n) \xi_n d\tau_n \quad (2.4)$$

$$V_m^{(k)} = \int \tau_s^k \frac{1}{r_s^{k+1}} Y_k^m(\theta_s, \varphi_s) \xi_s d\tau_s$$

Da alle ungeraden elektrischen Kernmomente aus Symmetrieargumenten (Invarianz der Kernkräfte gegenüber Zeitumkehr oder Raumspiegelung) verschwinden, bleibt neben dem Coulombterm als erstes nicht verschwindendes Glied der Beitrag des Kernquadrupolmomentes:

$$H_{el} = V^{(0)} \int \tau_n \xi_n(r_n) d\tau_n + \frac{4\pi}{5} \sum_{m=-2}^{+2} (-1)^m T_m^{(2)} V_{-m}^{(2)} \quad (2.5)$$

Die höheren Terme in Gleichung (2.5.) werden im folgenden vernachlässigt, da sie um mehrere Größenordnungen kleiner als der Quadrupolterm sind.

Bei der Herleitung der Gleichung (2.5) wurde $r_s = r_n$ und $r_s < r_n$ gesetzt und die Integration in (2.4) über den Raum der Elektronen auf den Außenraum des Kerns beschränkt. Das heißt aber, daß im Hamiltonoperator (2.5) der Beitrag der s-Elektronen teilweise unberücksichtigt blieb. Dieser führt zu einem endlichen, winkelunabhängigen Anteil, der

keine Hyperfeinaufspaltung bewirkt, wohl aber zur absoluten Energie der Terme beiträgt, und somit z.B. mit Hilfe des Mößbauereffektes beobachtbar ist (Weg 66). In allen Experimenten, in denen nur die Aufspaltung der Kernniveaus und nicht deren Absolutenergie eingeht, also insbesondere auch bei der Methode der gestörten γ -Winkelkorrelation, reduziert sich der Hamiltonoperator der elektrischen Wechselwirkung auf die Form:

$$H_{e1} = \frac{4}{5} \pi T^{(2)} V^{(2)} = \frac{4\pi}{5} \sum_m (-1)^m T_m^{(2)} V_{-m}^{(2)} \quad (2.6)$$

Der Tensoroperator $V^{(2)}$ beschreibt den elektrischen Feldgradienten, dessen Komponenten im kartesischen Hauptachsensystem lauten:

$$\begin{aligned} V_0^{(2)} &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} V_{zz} \\ V_{\pm 1}^{(2)} &= 0 \\ V_{\pm 2}^{(2)} &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} (V_{xx} - V_{yy}) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} V_{zz} \eta \end{aligned} \quad (2.7)$$

Für den sogenannten Asymmetrieparameter

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (2.8)$$

gilt unter der Vereinbarung $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$ die Beziehung

$$0 \leq \eta \leq 1 \quad (2.9)$$

Für axialsymmetrische EFG ($\eta = 0$) ist der Operator $V^{(2)}$ alleine durch V_{zz} bestimmt, und der Hamiltonoperator reduziert sich auf

$$H_{e1} = \sqrt{\frac{\pi}{5}} T_0^{(2)} V_{zz} \quad (2.10)$$

Mit der üblichen Definition des Kernquadrupolmomentes Q

$$eQ = 4 \sqrt{\frac{\pi}{5}} \langle II | T_0^{(2)} | II \rangle \quad (2.11)$$

und unter Ausnutzung des Wigner-Eckart-Theorems erhält man für die Energieaufspaltung des Kernzustandes $|Im\rangle$:

$$\langle Im | H_{el} | Im \rangle = E_m = \frac{3m^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} eQ V_{zz} \quad (2.12)$$

Die Energiedifferenz zweier m-Unterkustände ist gegeben durch

$$E_m - E_{m-} = 3(m^2 - m_-^2) \hbar \omega_Q \quad (2.13)$$

wobei die Quadrupolfrequenz ω_Q definiert ist durch

$$\omega_Q = \frac{e Q V_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad (2.14)$$

Für eine bequemere Beschreibung der Experimente ist es nützlich, der kleinsten nicht verschwindenden Energiedifferenz in (2.13) die Grundfrequenz ω_0 zuzuordnen, für die gilt:

$$\begin{aligned} \omega_0 &= 3 \omega_Q \quad \text{für } I \text{ ganzzahlig} \\ \omega_0 &= 6 \omega_Q \quad \text{für } I \text{ halbzahlig} \end{aligned} \quad (2.15)$$

Die Stärke der Quadrupolkopplung charakterisiert man durch die vom Kernspin unabhängige Kopplungskonstante $\mathcal{V}_Q$:

$$\mathcal{V}_Q = \frac{e Q V_{zz}}{h} = \frac{e^2 Q q}{h} \quad (2.16)$$

Hier wurde die häufig anstelle von V_{zz} verwendete Schreibweise eq eingeführt.

Im Fall eines nicht axialsymmetrischen EFG ($\eta \neq 0$) enthält die Wechselwirkungsmatrix Nichtdiagonalelemente und die Diagonalisierung ist nur für $I = 3/2$ analytisch durchführbar (Luc 69). Die Energieabstände der m-Unterkustände sind dann im allgemeinen nicht mehr kommensurabel, was z.B. in den Zeitspektren der gestörten Winkelkorrelation zu einem aperiodischen Muster führt. Für den Fall $I = 5/2$ ist die Aufspaltung der Terme in Abb. 2.2. schematisch über η aufgetragen (Coh 54).

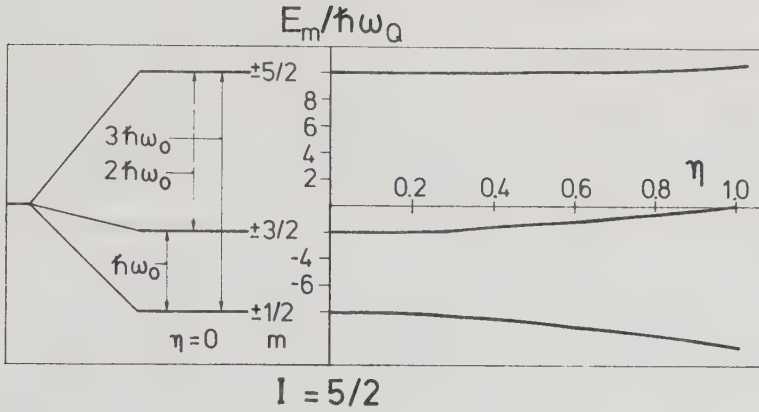


Abb.2.2.: Quadrupolaufspaltung eines $I=5/2$ -Zustandes bei nichtaxial-symmetrischem EFG. Die m -Quantenzahl charakterisiert die Unterzustände nur für den Grenzfall $\eta = 0$.

3. ELEKTRISCHER FELDGRADIENT IN NICHTMETALLEN

3.1. Theoretische Ansätze

Die Messung der Kernquadrupolaufspaltung liefert als Ergebnis stets die Kopplungskonstante χ_Q , d.h. das Produkt aus elektrischem Feldgradienten (EFG) am Kernort und dem Quadrupolmoment des Kerns. Anders als bei der magnetischen Hyperfeinwechselwirkung, wo durch Kalibrierung in einem äußeren Magnetfeld die Bestimmung des magnetischen Momentes möglich ist, stehen im Laboratorium keine derart großen EFG zur Verfügung, die zu einer merklichen Quadrupolaufspaltung führen. Zur Bestimmung des EFG ist man also gezwungen, gewisse Annahmen über das Quadrupolmoment zu machen, z.B. es aus anderen Meßgrößen (z.B. Kerndeformation) zu extrahieren oder es zu berechnen. Eine ausführliche Darstellung dieser Problematik findet man beispielsweise in (Bli 56). Für die weiteren Betrachtungen werden die Kernquadrupolmomente als bekannt vorausgesetzt.

Ein zu einer Quadrupolaufspaltung führender EFG am Kernort wird durch eine nicht kugelsymmetrische Ladungsverteilung der Umgebung hervorgerufen, wobei diese im einfachsten Fall aus einem einzelnen p-Elektron, im komplizierteren und allgemeinen Fall aus einem Kristall mit 10^{18} Kernen und den zugehörigen Elektronenhüllen bestehen kann. Wäre die Ladungsverteilung dieser Umgebung bekannt, so ließe sich der EFG nach den im vorigen Abschnitt angegebenen Beziehungen berechnen:

$$eq = V_{zz} = \int_{\tau_s} \frac{\zeta_s(r_s)}{r_s^3} (3\cos^2\theta_s - 1) d\tau_s \quad (3.1)$$

Prinzipiell kann man den EFG aufspalten in einen Anteil, der von der Verteilung der Kernladungen in der Umgebung des Sondenkernes abhängt und einem, der den Einfluß sämtlicher Elektronen, also einschließlich der eigenen Elektronenhülle, berücksichtigt:

$$eq = eq_{\text{electr.}} + eq_{\text{nuc1.}} \quad (3.2)$$

Da in einem Kristallgitter die Koordinaten der Kerne (zumindest bei tiefen Temperaturen) bekannt sind und als zeitunabhängig angenommen werden

können, läßt sich eq_{nuc1} leicht durch eine Gittersumme (vgl. Abschnitt 3.1.2.) berechnen.

Angesichts des Vielteilchenproblems ist es jedoch hoffnungslos, die Elektronenwellenfunktion des Gesamtkristalls auch nur näherungsweise bestimmen zu wollen. Man versucht daher, den elektronischen Anteil des EFG in solche Beiträge aufzuspalten, deren Berechnung näherungsweise möglich ist.

- (1) Die quantenmechanische Behandlung des Systems beschränkt sich dabei zunächst auf die Berechnung der Atomwellenfunktionen, mit deren Hilfe eine effektive Ionenladung und hiermit wiederum der ionische Anteil q_{ion} des EFG nach dem Punktladungsmodell berechnet werden kann. Dabei wird der Beitrag der Elektronenhülle des Sondenkerns zunächst ausgeklammert.
- (2) Die noch unberücksichtigt gebliebenen Elektronen sind die stark delokalisierten Leitungselektronen bei den Metallen und Legierungen bzw. die lokalisierten Elektronen der kovalenten Bindungen in den Ionen- und Molekülkristallen. Je nach Bindungsart wird also der elektrische Beitrag eine mehr oder weniger wichtige Rolle bei der Berechnung des EFG spielen (vgl. Abb. 3.1., nach (Sei 40)).

	nicht lokalisierte Bindung	lokalisierte Bindung
homöopolare Bindung	reine Metalle	Valenzkristalle
heteropolare Bindung	Legierungen	Ionenkristalle

VAN-DER-WAALS-Kristalle

Abb. 3.1.: Schematische Einteilung der Kristalle nach ihrer Bindungsart.

- (3) Am problematischsten ist die Behandlung der eigenen Elektronenhülle des Sondenkerns: Unter dem Einfluß des von der Umgebung hervorgerufenen EFG werden innere Schalen derart deformiert, daß der resultierende EFG am Kernort dem ionischen als näherungsweise proportional angesetzt werden kann, was durch die Einführung des Sternheimer-

faktors $(1 - \gamma_\infty)$ berücksichtigt wird. Besitzt das Sondenatom äußere Elektronenschalen, die nur teilweise besetzt und daher im allgemeinen nicht mehr kugelsymmetrisch sind, so wird der Abschirmung des hierdurch hervorgerufenen EFG durch innere abgeschlossene Schalen mit der Einführung eines weiteren Abschirmfaktors $(1-R)$ Rechnung getragen.

Der EFG am Kernort läßt sich dann schreiben als

$$eq = eq_{\text{ionic}} (1 - \gamma_\infty) + eq_{\text{atomic}} (1-R) \quad (3.3)$$

Wegen der $1/r^3$ -Abhängigkeit der Quadrupolwechselwirkung trägt der Term eq_{atomic} oft den Hauptanteil zum EFG bei, wobei die Schwierigkeit der Berechnung darin liegt, daß die Atomwellenfunktionen im Festkörper oft nur unzureichend bekannt sind (z.B. infolge von Hybridisierung). In den folgenden Abschnitten soll auf die konkrete Berechnung der beiden Anteile in Gleichung (3.3) näher eingegangen werden.

3.1.1. Ionischer Beitrag zum EFG

Die Frage, ob zwei an der Kristallbildung beteiligte Atomsorten im Festkörper eine vorwiegend ionische oder kovalente Bindung eingehen, läßt sich in vielen Fällen mit Hilfe der Differenz ihrer Elektronegativitäten, d.h. ihrer Fähigkeit Elektronen an sich zu ziehen (Pau 64), beantworten. Die Problematik dieser nicht eindeutig definierten Größe sei hier zunächst zurückgestellt; auf sie wird im nächsten Abschnitt näher eingegangen.

Der Charakter einer Bindung ist einfachen Überlegungen zufolge überwiegend ionisch, wenn sich die beteiligten Atome stark in ihren Elektronegativitäten unterscheiden (Cou 69). Charakteristische Beispiele bieten die Alkalihalogenide, bei denen die Elektronegativität des Metallatoms klein und die des Halogens groß ist. Im Extremfall hat man einen weitgehenden, jedoch nie vollständigen Ladungsübergang vom Alkali- zum Halogenatom. So entnimmt man z.B. aus Röntgen-Streudaten an NaCl (Sch 57), daß sich rund 17.85 Elektronen beim Chloratom befinden, d.h. nur 0.85

Valenzelektronen eines jeden Natriumatoms zu den Chlorionen übergegangen sind.

Theoretisch läßt sich ein Ionenkristall beschreiben durch eine Linearkombination einer Wellenfunktion Ψ_{ion} , die den reinen Ionenzustand, und einer Funktion Ψ_{kov} , die einen Satz von kovalenten Strukturen darstellt:

$$\Psi = \Psi_{\text{ion}} + f \Psi_{\text{kov}} \quad (3.4)$$

Die zugehörige Energie wird dabei minimal, wenn f zwar klein aber nicht null ist. Weitere Hinweise dafür, daß kovalente Bindungen in Ionenkristallen eine bedeutende Rolle spielen, bieten Experimente (Kan 55, ConR 57) und Rechnungen (Kra 54, YosM 56) der Quadrupolrelaxationsraten für derartige Systeme.

Ist der kovalente Anteil an der Gesamtwellenfunktion des Kristalls vernachlässigbar, so kann man den EFG relativ einfach und genau berechnen; in dem Maße aber, wie der Kristall delokalisierte Elektronen (Metall-Bindungselektronen) enthält, würde man wesentlich größere EFG erwarten, die weniger empfindlich auf Änderungen der Gitterparameter sind (Wet 61).

Der ionische Anteil des EFG setzt sich additiv aus den Gittersummen der Kationen (Index k) und der Anionenbeiträge (Index a) zusammen:

$$\begin{aligned} eq_{\text{ion}} = & \sum_a \frac{Z_a e}{r_a^3} 2 P_2 (\cos \theta_a) + \\ & + \sum_k \frac{Z_k e}{r_k^3} 2 P_2 (\cos \theta_k) \end{aligned} \quad (3.5)$$

Dabei sind Z die Ladungen und r und θ die Koordinaten der Ionen in einem idealisierten Punktgitter (ohne Berücksichtigung der Gitterschwingungen). Der bei der Summation unberücksichtigte Sondenkern befindet sich dabei im Koordinatenursprung.

Durch ebenenweise Summation im Fourier-Raum ist es möglich, diese schlechtkonvergenten Reihen (3.5) zu berechnen (NijW 58, WetS 65): Ergebnisse für Ionenkristalle mit CdJ_2 -Struktur sowie für Metalle mit tetragonal dichtester Kugelpackung sind bei (Wet 61) angegeben. Zur Berechnung des von entferntesten Ladungen herrührenden EFG am Ort eines Sondenkerns ist neben der Gittersumme (3.5) eine genaue Kenntnis des Sternheimerfaktors (Ste 50) nötig, der für freie Ionen üblicherweise mit Hilfe von Hartree-Fock-Wellenfunktionen bestimmt wird (FeiJ 69). Die Veränderung des Sternheimerfaktors durch Einbau des Ions in einen Ionenkristall wurde z.B. von (Bur W 61), PasW 69) und (SenN 77) untersucht. Sie finden, daß die $|\gamma_\infty|$ -Werte für negative Ionen kleiner und für positive Ionen größer werden.

Für das freie Fluorion findet man in der Literatur Werte von -22 bis -67, für das Kristallion -10.6 und -14.6 (SenN 77). Der Wert von Sen und Narasimhan für das Kristallion ist dabei etwa um den Faktor 2.8 kleiner als der von den gleichen Autoren bestimmte Wert des freien Ions.

Wegen der Schwierigkeiten der Bestimmung des Sternheimerfaktors ist die Berechnung der Größe des ionischen Anteils des EFG oft nur näherungsweise möglich, wohingegen die Symmetrie des Gesamt-EFG meist die gleiche ist wie die des ionischen Beitrags.

3.1.2. Der kovalente Anteil zum EFG

Der signifikante Unterschied zwischen Metallen, Valenz- und Molekülkristallen auf der einen und reinen Ionenkristallen auf der anderen Seite ist, daß erstere eine nicht kugelsymmetrische Verteilung der Valenzelektronen besitzen können, d.h. daß die Wellenfunktionen der Atome im Festkörper teilweise besetzte p-, d- oder f-Funktionen enthalten können. Dies ist insbesondere der Fall, wenn die Bindung der Atome untereinander teilweise kovalent ist.

Der Beitrag der eigenen, nicht kugelsymmetrischen Elektronenhülle zum EFG am Kernort läßt sich nach Gleichung (3.1) berechnen, wenn die La-

dungsdichtevertelung, d.h. die Elektronenwellenfunktionen, bekannt sind. Es zeigt sich (TowD 49), daß die Größe des EFG am Kernort fast ausschließlich davon abhängt, wie die energetisch tiefsten nicht aufgefüllten p-Orbitale von den den Kern umgebenden Valenzelektronen besetzt sind. Ist ein p-elektronischer Beitrag zum EFG vorhanden, so sind im allgemeinen die Beiträge von anderen Orbitalen (d und f) sowie von Ladungen, die bei benachbarten Atomen in einem Molekül oder Festkörper lokalisiert sind, wesentlich kleiner. Townes und Dailey (TowD 49) zeigten, daß aus Kern-Quadrupoldaten, insbesondere den Kopplungskonstanten, die elektronische Struktur von Molekülen oder speziell die Kovalenz der chemischen Bindung zwischen dem Sondenatom und seinen Nachbarn bestimmt werden kann. In den fünfziger und sechziger Jahren wurde dieser Zusammenhang experimentell in überzeugender Weise anhand von Kern-Quadrupol-Resonanz-Messungen (NQR) besonders in Molekülen mit Halogen - (außer Fluor) und Stickstoffatomen bestätigt. Außerdem gibt es eine Fülle von Mößbauereffekt-Messungen an Verbindungen, die ^{57}Fe oder ^{119}Sn enthalten.

Eine Übersicht über Systematiken von gemessenen Quadrupol-Kopplungskonstanten findet man z.B. in (Luc 69). Theoretisch sind diese EFG in Molekülen von verschiedenen Autoren (Pau 64, GorT 56, DaiT 55, Cou 69) dadurch erklärt worden, daß sie die Kovalenz der chemischen Bindung mit der Differenz der Elektronegativität der Bindungspartner, d.h. der "Fähigkeit der Atome, Elektronen anzuziehen" (Pau 64) in Verbindung brachten. Wegen der Schwierigkeiten bei der Definition und Bestimmung der Elektronegativität (eine zusammenfassende Darstellung hierüber findet man z.B. bei Hin 68) ist diese Beziehung zwar nur qualitativ erfüllt, aber dennoch sehr nützlich, solange keine "ab initio"-Rechnungen für den EFG existieren. Auch die aus NMR- und ESR-Experimenten ermittelten magnetischen Spindichtefaktoren wurden mit der Größe des EFG in Verbindung gebracht (Shu 61, BerS 66, BerR 75); die Korrelation ist jedoch meist unbefriedigend (BerR 75). Im folgenden sollen die Vorstellungen von Townes und Dailey kurz skizziert werden.

Townes und Dailey drücken den EFG in einem Molekül durch den atomaren EFG, definiert als der Feldgradient eines Elektrons im energetisch tiefsten p-Zustand außerhalb einer abgeschlossenen Schale, aus. Das Elektron erzeugt den maximalen EFG, wenn es sich in einem solchen Zustand befindet,

da i) Elektronen einer abgeschlossenen Schale insgesamt nichts zum EFG beitragen; ii) die Beiträge von Elektronen in s-Zuständen ($l = 0$) außerhalb abgeschlossener Schalen keinen meßbaren Beitrag zum EFG liefern und iii) die Beiträge von anderen Zuständen stark mit wachsendem n und l abnehmen. Townes und Dailey erhalten für den kovalenten Beitrag zum EFG

$$q_{\text{kov}} = f \cdot q_{\text{at}}, \quad (3.6)$$

wobei f eine Größe ist, die von der elektronischen Struktur des Moleküls abhängt und, wie gezeigt wird, aufgrund von physikalischen und chemischen Erwägungen abgeschätzt werden kann.

Der EFG am Kernort eines Atoms, welches ein Elektron (oder ein Loch) mit Bahndrehimpuls l außerhalb einer abgeschlossenen Schale besitzt, ist gegeben durch eine Formel, deren quantenmechanische Herleitung auf Casimir (Cas 36) zurückgeht

$$q_{\text{at}} = - \frac{(1+l) \cdot 2l}{(2l-1)(2l+3)} \left\langle \frac{1}{r_s^3} \right\rangle R' \quad (3.7)$$

Der EFG eines Loches besitzt das entgegengesetzte Vorzeichen und $\left\langle \frac{1}{r_s^3} \right\rangle$ ist folgendermaßen definiert:

$$\left\langle \frac{1}{r_s^3} \right\rangle = \frac{1}{R'} \frac{(2l+3)}{2l} \int \gamma_{nlo}^* \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r_s^3} \gamma_{nlo} d\tau$$

R' ist eine relativistische Korrektur, die nur für schwere Kerne bedeutend wird. Werte von $\left\langle \frac{1}{r_s^3} \right\rangle$ sind z.B. von Barnes und Smith (BarS 54) aus experimentellen Daten und, sofern diese nicht vorhanden waren, durch Interpolation gewonnen worden. Die mit Hartree-Fock-Wellenfunktionen berechneten $\left\langle \frac{1}{r_s^3} \right\rangle$ -Werte von Froese (Fro 66) stimmen mit den "experimentellen" Daten einigermaßen überein, wohingegen die mit Slater-Radialfunktionen berechneten Werte um etwa eine Größenordnung zu klein sind (Luc 69). In Tabelle 1 sind für einige Kerne die gemessenen atomaren Quadrupolkopplungskonstanten nach (Luc 69) mit den berechneten verglichen, wobei die bei (DasH 58) angegebenen Quadrupolmomente und die mit den $\left\langle 1/r^3 \right\rangle$ -Werten von (BarS 54) bzw. (Fro 66) erhaltenen EFG verwendet werden. Der Wert für das Quadrupolmoment des $5/2^+$ Zustandes in ^{19}F wurde aus (AjZ 78) ent-

Tabelle 3.1

Berechnete und experimentell bestimmte atomare Kernquadrupolkonstanten

Kern	Elektronen- konfiguration	Q/barn	(e ² qQ/h) / MHz		
			experimentell (Luc 69)	theoretisch (BarS 54)	theoretisch (Fro 66)
²³ Na	3 p	0.10	- 5.16	- 4.6	-
³⁹ Ka	4 p	0.07	- 5.6	- 5.8	-
⁸⁵ Rb	5 p	0.24	- 48.8	- 38.2	-
¹¹ B	2 p	0.036	- 5.4	- 4.1	- 5.2
²⁷ Al	3 p	0.15	- 37.5	- 35.9	- 30.5
⁶⁹ Ga	4 p	0.19	- 125.0	- 125.2	- 175.0
¹¹⁵ In	5 p	0.83	- 899.1	- 898.2	- 699.9
¹⁹ F*(5/2 ⁺)	2 p ⁵	-0.10	-	+ 123.5	+ 142.1
³⁵ Cl	3 p ⁵	-0.079	+ 109.7	+ 106.4	+ 100.6
⁷⁹ Br	4 p ⁵	0.33	- 769.8	- 842.0	- 745.6
¹²⁷ I	5 p ⁵	-0.59	+2292.7	+1999.7	+1652.2

Tabelle 3.2

Resonanzstrukturen und EFG am Halogenkernort für eine Halogen-Radikal-Einfachbindung. Die z-Achse wurde parallel zur Verbindungslinie der Kerne gewählt. Der ionische Anteil ist nicht berücksichtigt.

Resonanzstruktur	Gewicht	EFG
H ⁻ - R ⁺	i	0
H - R	(1 - i)	(1 - s + d) q _{at}

nommen ($Q = -0.10$ barn). Man erkennt, daß die Barnes- und Smith-Werte eine etwas bessere Übereinstimmung mit den Experimenten liefern als die mit HF-Wellenfunktionen berechneten.

Die Abschätzung des Kovalenzfaktors f mit dessen Hilfe der von einer kovalenten Bindung herrührende EFG berechnet werden kann (Gl. 3.6) soll nun für den Fall einer Einfachbindung eines Halogens H mit einem Radikal R kurz skizziert werden. Nimmt man eine Radikal-Halogen-Bindung als Superposition einer reinen Ionenbindung und einer reinen Kovalenzbindung an, so setzt sich der EFG am Ort des Halogens aus den EFG der einzelnen Bindungen, gewichtet mit der Wahrscheinlichkeit ihres Auftretens, zusammen:

Die Struktur für die reine Ionenbindung ist $H^- - R^+$; in diesem Fall besitzt die Halogenhülle eine kugelsymmetrische Edelgaskonfiguration und der EFG verschwindet in erster Näherung, wenn man den ionischen Beitrag des R^+ -Ions vernachlässigt. Bei einer rein kovalenten Bindung $H-R$ beträgt der EFG $(1-s+d) q_{at}$, wobei s den s -elektronischen Beitrag zum o -Orbital und d die d -Hybridisierung angeben. Die Gewichte für den ionischen und den kovalenten Anteil seien durch i bzw. $(1-i)$ gegeben. In Tabelle 3.2. sind die Resonanzstrukturen und die EFG für eine Halogen-Radikal-Einfachbindung zusammengestellt.

Der resultierende EFG einer teilweise kovalenten Bindung ist in diesem stark vereinfachten Modell gegeben durch

$$q_{kov} = (1 - i) (1 - s + d) q_{at} \quad (3.8)$$

Ein eventuell vorliegender Doppelbindungscharakter führt zur Reduktion des kovalenten EFG. Der ionische Charakter i der Bindung ist mit der Differenz der Elektronegativitäten der Bindungspartner korreliert, wobei verschiedene empirisch aus Messungen der Dipolmomente bzw. Quadrupolaufspaltungen an zweiatomigen Molekülen gewonnen wurden. Ein analytischer Ausdruck für i ist bei (Pau 64) angegeben, der zusammen mit den dort angegebenen Elektronegativitäten gut zur Abschätzung von kovalenten EFG geeignet ist:

Tabelle 3.3

Nach Gleichung 3.8 berechnete $^{19}\text{F}(5/2^+)$ -Quadrupolkopplungskonstanten für rein kovalente Bindungen F - A. Die Werte für die Elektronegativitäten wurden aus (All 61) und (Pau 64), die Kopplungskonstante in atomarem Fluor aus (BarS 54) mit $Q = 0.10$ barn entnommen. Die s- und d-Hybridisierungen wurden in allen Fällen zu 0.15 bzw. 0 angenommen.

Bindungspartner	x_A	$(1 - i)$	$ e^2qQ/h $ / MHz
H	2.20	0.45	47.5
Be II	1.57	0.23	24.6
B III	2.04	0.39	41.0
C IV	2.55	0.60	63.0
Mg II	1.31	0.17	17.7
Cl I	3.16	0.85	88.7
Ca II	1.00	0.11	11.4
Sc III	1.36	0.18	18.9
Ti II	1.54	0.23	23.7
V II	1.63	0.25	26.4
Cr II	1.66	0.26	27.3
Mn II	1.55	0.23	24.0
Fe II	1.83	0.31	33.5
Co II	1.88	0.33	34.9
Ni II	1.91	0.34	36.0
Cu II	2.0	0.37	39.4
Zn II	1.65	0.26	27.0

$$i = 1 - e^{-\frac{1}{4}(x_A - x_B)^2} \quad (3.9.)$$

Für die Beiträge s und d bei Halogenverbindungen gibt es eine empirische Vorschrift von Townes und Dailey (TowD 49), nach der $s = 0.15$ für $x_H - x_R > 0.25$ und für alle anderen Fälle $s = 0$ sein soll; die d -Hybridisierung ist stets kleiner als 5 % anzusetzen.

In Tabelle 3.3. sind die nach obiger Vorschrift berechneten Quadrupolkopplungskonstanten für den ^{19}F ($5/2^+$)-Zustand für verschiedene Bindungspartner angegeben; die Kopplungskonstante im atomaren Fall wurde zu $|e^2 Q q_{\text{at}}/h| = 123.5 \text{ MHz}$ (Tabelle 3.1.) angenommen.

Die in Tabelle 3 angegebenen Werte für die Kopplungskonstanten gelten in Strenge nur für zweiatomige Moleküle. Besteht eine kovalente Bindung zwischen einem Fluoratom und einem Radikal, so läßt sich - analog zu den entsprechenden Chlorverbindungen - der EFG am Fluor-Kernort mit Hilfe der Gruppenelektro negativität des Radikals (Hin 68) abschätzen. Ist das Fluor an mehrere Nachbaratome gebunden, ist der kovalente EFG nach dem "bond-switching-Modell" von Townes und Dailey (DasH 58) gegeben durch

$$q_{\text{kov}} = q_{\text{at}} \cdot \sum_k w_k f_k \quad (3.10.)$$

w_k und f_k sind dabei die Gewichts- bzw. Kovalenzfaktoren für die Bindungsrichtung k .

Wie der Vergleich der nach Gleichung (3.8.) berechnete EFG mit den experimentellen Werten der ^{19}F ($5/2^+$)-Kopplungskonstante in verschiedenen Festkörpern zeigt (vgl. Kap. 7), trägt der kovalente Anteil wesentlich zum EFG bei.

3.2. Experimentelle Daten

Mit den Resonanzmethoden NMR, NQR und ESR wurde in den letzten Jahrzehnten eine überwältigende Fülle von Quadrupolkopplungskonstanten in Nicht-

metallen und Halbleitern bestimmt. Ein Großteil davon entfällt auf Daten von Verbindungen mit Halogenen, ausgenommen das Fluor. Der Grundzustand des einzigen stabilen Fluorisotops, ^{19}F , besitzt den Spin $1/2$ und ist somit für Messungen der Quadrupolwechselwirkung ungeeignet.

Anders liegt der Fall beim zweiten angeregten Kernzustand des ^{19}F ($I = 5/2^+$, $Q = 0.1$ barn, vgl. Abschnitt 5.1.1.), wo man in der Lage ist, die Kopplungskonstante mit Hilfe der Methode der zeitlich differentiellen gestörten γ -Winkelverteilung nach Kernreaktionen (TDPAD) zu bestimmen.

Im Anhang sind die experimentellen Werte für die Quadrupolkopplungskonstanten und der EFG am Ort der Fluorkerne in verschiedenen Verbindungen und Metallen, soweit sie aus der Literatur bekannt sind, zusammengestellt.

Mit in die Tabelle aufgenommen ist auch die Messung der β -NMR am Grundzustand von ^{20}F von Ackermann und Mitarbeitern (Stö A 74), die mit Hilfe der bekannten ^{19}F -Kopplungskonstanten in MgF_2 das Verhältnis der Kopplungskonstanten von ^{20}F (2^+) und ^{15}F ($5/2^+$) bestimmten.

$$\left| Q(^{20}\text{F}) / Q(^{19}\text{F}, 197 \text{ keV}) \right| = 0.58(2)$$

4. Experimentelle Methoden

4.1 Überblick über die Meßverfahren

Die Bestimmung der elektrischen Feldgradienten in Festkörpern erfolgt stets über die Messung des Quadrupolkopplungstensors eines Kernzustandes, der dann vollständig bestimmt ist, wenn außer der energetischen Aufspaltung der magnetischen Unterzustände auch deren relative energetische Lage (die vom Vorzeichen der Kopplungskonstante abhängt) bekannt ist. Die Messung des Vorzeichens des EFG ist i.a. schwierig, da sie einen polarisierten Kernzustand in einem Einkristall erfordert. Als Methode ist z.B. die magnetische Kernresonanz an B-instabilen Kernen nach Einfang polarisierter Neutronen geeignet (Dub A 76). Die im folgenden kurz skizzierten Meßverfahren beziehen sich daher nur auf Methoden zur Bestimmung des Betrags der Kopplungskonstanten und des Asymmetrieparameters η .

Prinzipiell gibt es neben dem Mößbauereffekt und den nuklearen Methoden (z.B. TDPAD, NHE), die mit einer geringen Konzentration von Sondenkernen auskommen, die drei Resonanzmethoden: Kernquadrupolresonanz (NQR), magnetische Kernresonanz (NMR) und Elektronenspinresonanz (ESR).

Während die Methode der NQR dann angewendet wird, wenn die Quadrupolfrequenz ω_Q in der Größenordnung der Larmorfrequenz ω_L eines Grundzustandes liegt, kommt die NMR dann zur Anwendung, wenn $\omega_Q \ll \omega_L$ ist. Die für die NMR üblicherweise verwendeten Magnetfelder haben eine Flußdichte in der Größenordnung 1 Tesla. Der Nachteil der beiden Methoden ist die geringe Empfindlichkeit (benötigte Probenmenge etwa $10^{19} - 10^{20}$ Kerne), was die Messungen an Einkristallen sehr erschwert.

Die Methode der ESR benötigt hingegen nur Kristalle mit etwa $10^{17} - 10^{18}$ Atomen. Untersuchungen an polykristallinen Proben sind i.a. nicht möglich und natürlich ist die Methode auf paramagnetische Substanzen beschränkt.

Die Methoden des Mößbauereffektes, der TDPAD und des NHE bestechen durch die hohe Empfindlichkeit, d.h. durch die kleine Konzentration von Sondenkernen ($\sim 10^8$ Kerne) und durch die Möglichkeit, auch an solchen Kernen messen zu können, die im Grundzustand den Spin 0 oder 1/2 besitzen oder/und in metallischen Gittern eingebaut sind. Die Resonanzmethoden sind ausführlich in (Abr 61) und (Kop 57), der Mößbauereffekt z.B. in (Weg 66) behandelt; einen guten Überblick über die Methoden und die experimentellen Daten gibt (Luc 69).

Im folgenden sollen die in der Arbeit verwendeten Meßmethoden - die Methode der gestörten Winkelverteilung und der Kern-Hanle-Effekt - etwas ausführlicher behandelt werden.

4.2 Methode der gestörten γ -Winkelverteilung

Die Quadrupolkopplungskonstanten des ^{19}F ($5/2^+$) Zustandes wurden bei allen durchgeführten Messungen mit Hilfe der Methode der zeitlich differentiellen gestörten Winkelverteilung nach Kernreaktionen (TDPAD) bestimmt. Im folgenden wird nur die für das Verständnis der Messungen notwendige Theorie nachvollzogen; sehr ausführliche Darstellungen für die verschiedensten experimentellen Gegebenheiten finden sich z.B. in Ref. (Fra S 65), (Ste A 75).

Geht ein Kern von einem durch Spin und magnetische Quantenzahl definierten Zustand $|I, m\rangle$ in einen energetisch tieferen $|I_f, m_f\rangle$ unter Aussendung eines γ -Quants über, so erfolgt die Aussendung isotrop, falls alle m -Unterzustände des angeregten Zustandes bezüglich einer beliebigen Quantisierungsrichtung (z -Achse) gleich besetzt sind. Diese isotrope Winkelverteilung kommt durch Überlagerung von nichtisotropen charakteristischen Winkelverteilungen der γ -Strahlung zustande, die durch den Drehimpuls L und die Differenz der m -Quantenzahlen $M = m - m_f$ bestimmt sind. Eine Ungleichbesetzung der m -Unterzustände führt, abgesehen von den Ausnahmen $I < 1$, im allgemeinen zu einer anisotropen Winkelverteilung.

Diese Ungleichbesetzung läßt sich auf verschiedene Weise erreichen:

- Kernorientierung bei tiefen Temperaturen
- Festlegung der Richtung des γ -Quants, das den isomeren Zustand bevölkert
- Anregung des Kernzustandes über eine Kernreaktion.

Für die gestörte γ -Winkelverteilung werden die beiden letzten Möglichkeiten ausgenutzt; die folgenden Abschnitte beschränken sich auf die Beschreibung der γ -Winkelverteilung nach Kernreaktionen, wobei die Kernreaktionstheorie, die unter gewissen Bedingungen Aussagen über die Besetzung der m -Zustände zuläßt, ausgeklammert wird.

Durch Wechselwirkung der Kernmomente mit den elektromagnetischen Feldern am Kernort während der Lebensdauer τ des Zustandes $|I, m\rangle$ kommt es zu Übergängen zwischen den m -Unterzuständen, und damit zu einer Umbesetzung der Zustände, was sich in einer charakteristischen Veränderung der beobachteten γ -Winkelverteilung äußert. Wenn diese Umbesetzungen der m -Zustände periodisch erfolgen, kann man sie halbklassisch als Präzession der Drehimpulsachse um die Symmetrieachse des Feldes auffassen.

Die Theorie ergibt für die ungestörte Winkelverteilung den Ausdruck

$$W(\theta, t) = \sum_k B_k(x) A_k(\gamma) P_k(\cos \theta) \quad (4.1)$$

wobei θ der Winkel zwischen der Strahlrichtung und der Beobachtungsrichtung des γ -Quants ist. Die Winkelverteilung ist um die Strahlachse rotationssymmetrisch, wenn der Teilchenstrahl unpolarisiert ist und/oder die Polarisation der γ -Quanten nicht beobachtet wird. Die Winkelabhängigkeit der Intensität ist allein in $P_k(\cos \theta)$ enthalten, während der Koeffizient $B_k(x)$ die Besetzung der m -Unterzustände durch die Kernreaktion angibt, und $A_k(\gamma)$ die beteiligten Spins und die Multipolaritäten der Strahlung enthält. Die Koeffizienten $A_k(\gamma)$ sind z.B. bei (Fe R) zu finden.

Wegen der Paritätserhaltung beim γ -Zerfall erstreckt sich die Summation in (4.1) nur über gerade k -Werte.

Wechselwirkt der Kernzustand $|I, m\rangle$ während seiner Lebensdauer τ mit äußeren elektromagnetischen Feldern, so geht ein m -Zustand in einen anderen Zustand über, der durch eine Linearkombination aller m -Zustände beschrieben werden kann:

$$|I, m_i\rangle \rightarrow \sum_k a_k |I, m_k\rangle$$

Dieser Übergang läßt sich durch den Zeitentwicklungsoperator $\Lambda(t)$ beschreiben, der die Schrödinger-Gleichung mit dem die Wechselwirkung charakterisierenden Hamilton-Operator H erfüllt.

$$\Lambda(t) = \exp(-iHt/\hbar) \quad (4.2)$$

Für die gestörte γ -Winkelverteilung bei einem Pulvertarget ergibt sich damit eine zur ungestörten Verteilung analoge Form:

$$W(\theta, t) = \sum_k B_k(x) A_k(\gamma) G_{kk}(t) P_k(\cos \theta) \quad (4.3)$$

Die Wechselwirkung geht hierbei allein in den zeitabhängigen Störfaktor $G_{kk}(t)$ ein, der durch Mittelung über alle Orientierungen (charakterisiert durch die Euler-Winkel α, β, γ) der Mikrokristalle aus der Funktion $G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t)$ hervorgeht.

$$G_{kk}(t) = \overline{G_{k_1 k_1}^{N_1 N_2}} \propto \beta \gamma = \frac{1}{2k+1} \sum_{N=-k}^{+k} G_{kk}^{NN}(t) \quad (4.4)$$

$$G_{kk}^{NN}(t) = \sum_{m_a, m_b} (-1)^{2I+m_a+m_b} (2k+1)$$

$$\begin{pmatrix} I & I & k \\ m_a' & -m_a & N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k \\ m_b' & -m_b & N \end{pmatrix}$$

$$\langle m_b' | \wedge(t) | m_a \rangle = \langle m_b' | \wedge(t) | m_a' \rangle^*$$

Für statische Wechselwirkungen lassen sich die Matrixelemente von $\wedge(t)$ durch die Eigenwerte E_n und die Eigenvektoren $|n\rangle$ ausdrücken und man erhält:

$$G_{kk}(t) = \sum_{N, m_a, m_b} (-1)^{2I+m_a+m_b} \begin{pmatrix} I & I & k \\ m_a' & -m_a & N \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} I & I & k \\ m_b' & -m_b & N \end{pmatrix} \cdot \exp \left[-i (E_n - E_{n'}) t / \hbar \right]$$

$$\langle n | m_b \rangle^* \langle n | m_a \rangle \langle n' | m_b' \rangle \langle n' | m_a' \rangle^* \quad (4.5)$$

Liegt eine statische Quadrupolwechselwirkung mit achsialsymmetrischem EFG mit dem Hamilton-Operator aus Gleichung (2.10) vor, so gilt für $G_{kk}(t)$:

$$G_{kk}(t) = \sum_{m, m'} \left(\begin{array}{c} I \quad I \quad k \\ m' \quad -m \quad N \end{array} \right)^2 \exp \left[-3 i (m^2 - m'^2) \omega_Q t \right] \quad (4.6)$$

wobei ω_Q die in Gleichung (2.14) definierte Quadrupolfrequenz ist. Gibt man den Störfaktor in Abhängigkeit der Quadrupolgrundfrequenz ω_Q (Gl. 2.15) an, so ergibt sich für statische Quadrupolwechselwirkung in Pulvertargets mit achsialsymmetrischem EFG

$$G_{kk}(t) = \sum_n S_{kn} \cos(n\omega_Q t)$$

$$S_{kn} = \sum_{m, m'} \left(\begin{array}{c} I \quad I \quad k \\ m' \quad -m \quad m - m' \end{array} \right)^2 \quad (4.7)$$

wobei die Summation unter der Nebenbedingung

$$|m^2 - m'^2| = \begin{cases} n & \text{für } I \text{ ganzzahlig} \\ (n = \text{ganze Zahl incl. null}) \\ 2n & \text{für } I \text{ halbzahlig} \end{cases}$$

durchgeführt wird.

Im Fall von nichtachsialsymmetrischem EFG geht man von Gl. (4.4) aus und diagonalisiert den Hamilton-Operator.

In den seltensten Fällen lassen sich die experimentellen Daten durch die einfache Form des Störfaktors in Gl. (4.7) reproduzieren; dies würde einen identischen EFG am Ort aller angeregten Sondenkerne voraussetzen (idealer Kristall). Im realen Kristall wird der EFG am Kernort jedoch von Kristallbaufehlern (z.B. Leerstellen, Versetzungen, Korngrenzen usw.), strahlinduzierten Defekten und von einer möglichen Gitterverzerrung in der näheren Umgebung des angeregten Sondenkerns beeinflusst. Der resultierende EFG läßt sich durch einen Abschwächungsfaktor

$$\overline{G_{kk}}(t) = \frac{\int G_{kk}(t, \omega) P(\omega) d\omega}{\int P(\omega) d\omega} \quad (4.8)$$

beschreiben, wobei die diskrete Verteilungsfunktion $P(\omega)$ vom untersuchten Festkörper und von der Kernreaktion abhängt.

Die Berechnung der Verteilungsfunktion $P(\omega)$ ist selbst bei bekannter Defektkonfiguration wegen der in Kapitel 3 erwähnten Schwierigkeiten praktisch nicht möglich. Bei einem hinreichend wenig gestörten Gitter lassen sich die experimentellen Daten durch die Annahme einer Gauß- oder Lorentz-Verteilung mit der Breite δ um die Frequenz des ungestörten Gitters beschreiben.

$$P_G(\omega) = \frac{1}{2\pi\delta} \exp \left[-(\omega - \omega_0)^2 / 2\delta^2 \right] \quad (4.9)$$

$$P_L(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\delta}{\delta^2 + (\omega - \omega_0)^2}$$

Der Störfaktor läßt sich damit explizit angeben:

$$\overline{G_K^{(G)}(t)} = \sum_n S_{kn} e^{-\frac{1}{2}(n\delta t)^2} \cos(n\omega_0 t) \quad (4.10)$$

$$\overline{G_K^{(L)}(t)} = \sum_n S_{kn} e^{-n\delta t} \cos(n\omega_0 t)$$

Die Frage, welche der beiden Frequenzverteilungen die Wirklichkeit besser beschreibt, muß durch einen Fit an die Daten entschieden werden; nur in sehr wenigen Fällen (z.B. in verdünnten Legierungen) läßt sich im voraus aufgrund der Koordinationszahlen die eine oder andere Verteilung favorisieren.

4.3 Kern-Hanle-Effekt

In der Formulierung der Theorie der gestörten Winkelkorrelation durch Leisi (Lei 71) wird diese im Fall von statischer Wechselwirkung als quantenmechanisches Interferenzphänomen interpretiert; die Störung der Linearpolarisationskorrelation läßt sich völlig analog behandeln (Kre N 76).

Eines der ältesten Experimente, das die Bedeutung der Kohärenz in atomaren Systemen demonstriert, wurde 1925 von W. Hanle durchgeführt (Han 25) und beschäftigte sich mit der Polarisation des gestreuten Lichts bei Resonanzfluoreszenz. In früheren Veröffentlichungen (Heu K 73), (Heu K 74) wurde

gezeigt, daß äquivalente Experimente mit Atomkernen durchgeführt werden können, wobei das Alignment und die Anregung durch eine Kernreaktion realisiert werden.

Die Besetzungszahlen eines Kernzustandes $|I, b\rangle$ beim Vorliegen eines Alignments lauten: $P(b_i) = P(-b_i)$

$$\text{und } P(b_i) \neq P(b_j) \text{ für } j \neq i.$$

In diesen Experimenten wurde die Abhängigkeit der linearen Polarisation der γ -Strahlung von der Stärke eines äußeren Magnetfeldes mit einer in Abb. 4.1 schematisch gezeigten Anordnung untersucht.

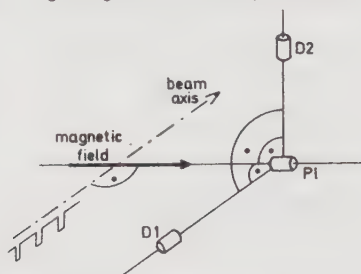


Abb. 4.1 :

Schematische Anordnung bei NHE-Experimenten.

Für eine qualitative (halbklassische) Diskussion des zeitlich-integralen Kern-Hanle-Effekts (NHE) ist es nützlich, zwei Extremfälle zu betrachten:

(1) $\hbar\omega_L \gg \Gamma$: Die magnetische Hyperfeinaufspaltung $\hbar\omega_L$ ist größer als die natürliche Linienbreite Γ des angeregten Kernzustandes; dann sind die $\Delta M = \pm 1$ Komponenten des Übergangs rechts- (RHC) bzw. links- (LHC) zirkularpolarisiert und energetisch unterscheidbar. Es kommt zu keiner Interferenz der Komponenten und damit zu keiner Linearpolarisation.

(2) $\hbar\omega_L \ll \Gamma$: Die RHC- und LHC-polarisierten Komponenten der Strahlung können energetisch nicht unterschieden werden. Die Interferenz führt zu einer linearen Polarisation der Strahlung.

Mit zunehmender Hyperfeinaufspaltung unterscheiden sich die Frequenzen der RHC- und LHC-Komponenten, was zu einer zeitabhängigen Polarisationsverteilung führt, wobei die Polarisationssebene der Strahlung um die Richtung des äußeren Magnetfeldes mit einer Frequenz rotiert, die der Hyperfeinaufspal-

tung der interferierenden magnetischen Unterzustände proportional ist. Dieses Verhalten wurde kürzlich zeitlich differentiell beobachtet (KreN 78). In einer zeitlich integralen Messung der Polarisierung wird das Interferenzmuster mit wachsender Rotationsfrequenz, d.h. wachsender Hyperfeinaufspaltung, zunehmend ausgewaschen und die Polarisierung wird verschwinden. Im Folgenden soll auf die Theorie des NHE nur kurz eingegangen werden; eine ausführliche Herleitung findet sich in (KreN 78):

Die lineare Polarisierung p der f -Quanten, die parallel zur Symmetrieachse eines äußeren Feldes und senkrecht zur Strahlachse beobachtet wird, kann in der folgenden Form geschrieben werden (KreN 78)

$$p = \frac{I_{\perp} - I_{\parallel}}{I_{\perp} + I_{\parallel}} = \sum_{\substack{b_i \bar{b}_j \\ b_i \neq b_j}} P_{b_i \bar{b}_j} \cos (E_{b_i} - E_{b_j}) t / \hbar \quad (4.11)$$

wobei die Wechselwirkung nur in die Energiedifferenz der magnetischen Unterzustände b_i und b_j eingeht; die Koeffizienten $P_{b_i \bar{b}_j}$ enthalten die Information über die Geometrie des Experiments und die beteiligten Spins.

Eine zusätzliche zeitabhängige Wechselwirkung führt zu einer Relaxation des Alignments und Gl. (4.11) muß wie folgt modifiziert werden:

$$p = \sum_{b_i \bar{b}_j} e^{-t/T} P_{b_i \bar{b}_j} \cos (E_{b_i} - E_{b_j}) t / \hbar \quad (4.12)$$

wobei T die Relaxationszeit ist. Die Berechnung des zeitlich integralen Polarisationsgrades $\bar{p}$ führt auf eine Lorentzform

$$\bar{p} = \frac{\int_0^{\infty} e^{-t/T} p(t) dt}{\int_0^{\infty} e^{-t/T} dt} = \frac{\tau}{\tau^*} \sum_{b_i \bar{b}_j} P_{b_i \bar{b}_j} \left\{ 1 + \left[(E_{b_i} - E_{b_j}) / \hbar \right]^2 \tau^{*2} \right\}^{-1} \quad (4.13)$$

mit der effektiven Lebensdauer τ^* , für die gilt:

$$\frac{1}{\tau^*} = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{T} \quad (4.14)$$

Im Fall statischer magnetischer Wechselwirkung und einem γ -Übergang $I = 5/2 \rightarrow I = 1/2$ erhält man folgenden einfachen Zusammenhang der Polarisation mit der Larmorfrequenz $\omega_L = g \cdot \mu_N \cdot B/\hbar$:

$$\overline{P}_M = P_0 \cdot [1 + (2\omega_L \tau)^2]^{-1} \quad (4.15)$$

wobei P_0 durch eine Kombination der Besetzungsparameter P festgelegt ist (Heu K 73).

$$P_0 = \frac{0.4 P(1/2) + 0.6 P(3/2) - 1.0 P(5/2)}{0.4 P(1/2) + 1.0 P(3/2) + 1.0 P(5/2)} \quad (4.16)$$

Für eine Geometrie, bei der die Beobachtungsrichtung der γ -Quanten nicht mit der Richtung des magnetischen Feldes zusammenfiel, sind Messungen und damit übereinstimmende Rechnungen durchgeführt worden (Reu K 75).

Bei kombinierter elektrischer und magnetischer Wechselwirkung mit kolinearen Symmetrieachsen der Felder erhält man für die Aufspaltung der magnetischen Unterzustände

$$E_{b_L} - E_{b_j} = 3 (b_i^2 - b_j^2) \hbar \omega_Q + (b_i - b_j) \hbar \omega_L \quad (4.17)$$

und die zeitlich integrale Polarisation

$$\overline{P}_C = P_0 / 2 \left\{ (1 + (\omega_0 + 2\omega_L)^2 \tau^2)^{-1} + (1 + (\omega_0 - 2\omega_L)^2 \tau^2)^{-1} \right\} \quad (4.18)$$

Der Zusammenhang zwischen der Polarisation P und den in einem gewöhnlichen Comptonpolarimeter gemessenen Streuzählraten $N_{||}$ und $N_{\perp}$ der zu untersuchenden Strahlung ist durch Gleichung (4.19) gegeben, wobei R die Empfindlichkeit des Polarimeters ist (Kre 75).

$$P = \frac{R + 1}{R - 1} \cdot \frac{N_{\perp} - N_{||}}{N_{\perp} + N_{||}} \quad (4.19)$$

Im Fall des bei den Messungen verwendeten Polarimeters und der 19^4 keV-Strahlung als ^{19}F betrug $R = 10$, d.h. das Zählratenverhältnis gibt bis auf den Faktor 0.817 die Polarisation an.

5. EXPERIMENTELLER TEIL

5.1. Experimentelle Details

Die Messungen wurden ausschließlich mit der Methode der gestörten Winkelverteilung und des Kern-Hanle-Effektes am $5/2^+$ -Zustand des ^{19}F durchgeführt. Die Bevölkerung dieses angeregten isomeren Zustandes erfolgte durch inelastische Protonenstreuung mit dem gepulsten (TDPAD-Methode) bzw. ungepulsten Teichenstrahl (für den NHE) des Erlanger EN-Tandembeschleunigers.

5.1.1. Kernphysikalische Daten des Sondenkerns und Beschleunigerspezifikation

In Tabelle 1 sind die kernphysikalischen Daten des Sondenkerns ^{19}F , soweit sie für die Experimente relevant sind (Ajz 78), und die Beschleunigerspezifikationen zusammengefaßt.

Tabelle 5.1.: Daten des untersuchten Kernzustandes und des Beschleunigerstrahls

Kern:	^{19}F
Kernreaktion:	$^{19}\text{F}(p,p)^{19}\text{F}$, $E_p = 5.0$ und 5.5 MeV
Bevölkerter isomerer Zustand:	$I^\pi = 5/2^+$
	$\tau = 128.8 \pm 1.5$ nsec
	$g = 1.476 \pm 0.016$
	$Q = -(0.10 \pm 0.02)$ barn
Pulsungsbedingungen:	
Pulsabstand:	500 nsec und 1 μ sec
Pulsbreite:	8 nsec
Targetstrom:	3 nA (300 nA ungepulst)

Die Anregungsfunktion für die (p,p') -Reaktion zum $5/2^+$ -Zustand im ^{19}F zeigt im Energiebereich zwischen 0.8 und 1.5 MeV drei charakteristische

Resonanzen mit Maximalwirkungsquerschnitten von ca. 0.1 barn (PetB 54). Für höhere Protonenenergien sind keine vergleichbaren Messungen veröffentlicht; es zeigt sich jedoch, daß die Anregungsbedingungen durch Protonen im Energiebereich bis zu 5.5 MeV außerordentlich günstig sind, so daß Nebenreaktionen an den Bindungspartnern des Fluor in den Ionenkristallen die Messung kaum stören. Die γ -Quanten vom Zerfall der durch die (p, α) -Reaktion erzeugten hochangeregten ^{16}O -Kerne haben größtenteils Energien über 6 MeV und werden somit in den verwendeten $1\frac{3}{4}'' \times 1\frac{1}{4}''$ NaJ(Tl)-Detektoren mit verschwindender Wahrscheinlichkeit nachgewiesen. Die beiden in Abb. 5.1. eingezeichneten γ -Übergänge wurden in den Detektoren nahezu untergrundfrei und mit etwa gleicher Intensität nachgewiesen.

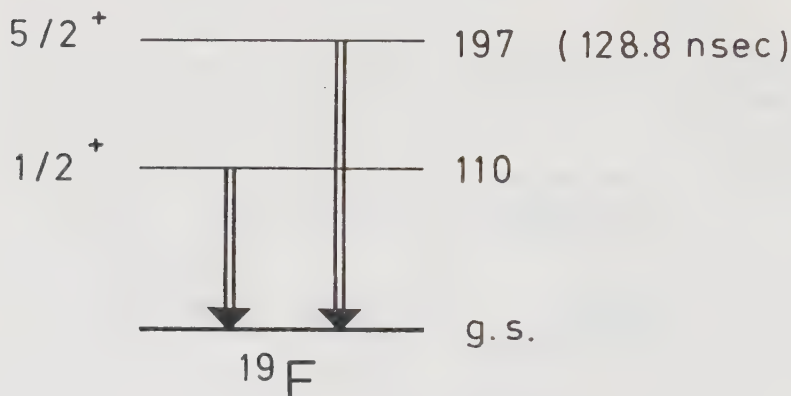


Abb. 5.1.: Ausschnitt aus dem Niveauschema von ^{19}F .

Aufgrund der Kinematik besitzen die angeregten ^{19}F -Kerne bei 5.0 MeV Protonenenergie einen maximalen Rückstoß von ca. 750 keV (bei "head-on collisions").

Zum Quadrupolmoment des Zustandes ist noch zu bemerken, daß es von Sugimoto et al. (SugM 64) experimentell zu $|Q(5/2^+)| = (0.11 \pm 0.02)$ barn bestimmt wurde. Gunye und Warke (GunW 67) berechneten mit Hilfe von Hartree-Fock-Wellenfunktionen unter anderem Kernquadrupolmomente in der $2s1d$ -Schale und fanden gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment für den Fall, daß sie den Nukleonen die effektiven Ladungen

$e_p = 1.5 e$ und $e_n = 0.5 e$ zuordneten. Für den $5/2^+$ - Zustand errechneten sie den Wert $Q = -0.09$ barn. In Übereinstimmung mit Richter und Wiegand (RicW 68) sowie Stöckmann et al. (StöA 74) wurde auch in dieser Arbeit der Mittelwert aus theoretischem und experimentellen Wert zu

$$Q(5/2^+, {}^{19}\text{F}) = -(0.10 \pm 0.02) \text{ barn}$$

angenommen.

5.1.2. Targetpräparation

Von nahezu jedem Element des Periodensystems existiert zwar ein Isotop, das für festkörperphysikalische Untersuchungen mit nuklearen Methoden herangezogen werden kann, jedoch starten die Kernreaktionen, die zu den entsprechenden isomeren Zuständen führen, zum Wehe der Forscher oft von solchen Kernen, deren Anteil im natürlichen Isotopengemisch gering ist. In solchen Fällen ist man gezwungen mit angereicherten Gemischen oder Reinisotopen zu arbeiten, was manchmal nicht nur finanzielle Probleme mit sich bringt.

Derartige Schwierigkeiten ergeben sich bei der Untersuchung des ${}^{19}\text{F}$ nicht, da es das einzige stabile Fluorisotop darstellt. Vielmehr liegen die Targetprobleme bei den Beschleunigerexperimenten an Nichtmetallen wegen der schlechten Wärme- und elektrischen Leitfähigkeit in der Einstellung tiefer Temperaturen und der Erhaltung der elektrischen Neutralität in der nächsten Umgebung des angeregten Sondenkerns. (Der bei den NHE-Experimenten verwendete Protonenstrahl setzt im Strahlfleck immerhin etwa eine thermische Leistung von 1.5 W frei.) Dies wurde annähernd dadurch erreicht, daß die pulverförmigen Fluoride mit gepulvertem Aluminium bzw. Spektralkohle etwa im Verhältnis 1:1 gemischt, diese Mischung zu Scheiben von ca. 1.5 cm ϕ und 0.5 mm Dicke (unter Zusatz einer kleinen Menge Zaponlack) gepreßt und diese dann mit einer Wärmeleitpaste auf ein temperierbares Aluminium- bzw. Kohlenstoffbacking aufgeklebt wurden. Bei anderen Versionen der Targetherstellung wurden die Fluorid-Kohlenstoff (bzw. Aluminium)-Gemische direkt in ein Sackloch (6 mm ϕ) des Targethalters gepreßt.

Die von den Firmen Merck (Darmstadt) und Serva (Heidelberg) bezogenen Fluoride hatten eine garantierte Reinheit von bestenfalls 99.94%

und wurden ohne weitere Behandlung zu Targets für die Messungen an den "reinen" Systemen verarbeitet.

Für die Untersuchung des Systems $\text{CaF}_2\text{-VF}_3$ wurden Gemische mit 1.94, 3.94, 18.68 und 37.55 Molprozenten VF_3 hergestellt und in an den Enden abgequetschten und durch Stromdurchfluß beheizten Tantalröhrchen (5mm $\varnothing$ I) unter Hochvakuum bei etwa 2000K geschmolzen. Die Abkühlung auf 1000K erfolgte in etwa 5 sec dadurch, daß der Heizstrom abgeschaltet wurde. Unter der Annahme, daß beim Zusammenschmelzen unter diesen Bedingungen keine Reaktionen des VF_3 mit der Tantalampulle auftreten (CaF_2 reagiert mit Tantal bei diesen Temperaturen nicht!), besaßen die Targets die gleichen molaren Konzentrationen an VF_3 wie die Gemische. An allen Schmelzproben wurden mit einem Röntgendiffraktometer der Fa. Siemens Debye-Scherrer-Untersuchungen durchgeführt und die Gitterkonstanten bestimmt (vgl. Anhang A2, Abb.A2.2).

Mischkristalle von CaF_2 mit dem dreiwertigen Fluorid des Seltenen Erdmetalls Praseodym wurden im Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg hergestellt und röntgenographisch untersucht*. Die Gemische von CaF_2 und PrF_3 wurden in Platin-Fingertiegeln bei 1200°C in einem Rohrofen unter wasser- und sauerstofffreier Stickstoffatmosphäre getempert und langsam abgekühlt. Einzelheiten der Darstellung, die analog zu der bei (RecW 73) beschriebenen Herstellung von $\text{CaF}_2\text{-NdF}_3$ -Mischkristallen erfolgte, entnehme man der Zulassungsarbeit von Herrn Tauwaldt (Tau 78).

Die Messung des Kern-Hall-Effektes an CaF_2 bei $T=80\text{K}$ wurde an einem natürlichen farblosen CaF_2 -Kristall vorgenommen, dessen Reinheit nicht untersucht wurde. Er war bei den Messungen so orientiert, daß eine (111)-Achse in die Richtung der Winkelhalbierenden zwischen der Strahlachse und der Richtung des angelegten Magnetfeldes zeigte.

Für die TDPAD-Experimente an Polytetrafluoräthylen (PTFE) wurde ein kommerzielles Dichtungsband in einen Targethalter gepreßt.

* Herrn Prof. Thiele und Herrn Tauwaldt danke ich für die Herstellung und Überlassung der Proben.

5.1.3. Meßanordnung und Elektronik

Wie bei den Messungen der Kernquadrupolwechselwirkung mit der Methode der gestörten Winkelverteilung nach Kernreaktionen (TDPAD) üblich, wurde eine Anordnung von zwei χ -Detektoren verwendet, die unter 180° bzw. 90° bezüglich des Beschleunigerstrahles angebracht waren. Um eine starke Absorption der zu spektroskopierenden χ -Quanten mit einer Energie von 197 keV zu vermeiden, mußte die Targethalterung aus einem Material mit kleiner Kernladungszahl bestehen und eine geringe Dicke aufweisen, was der Forderung nach einer guten Wärmeleitfähigkeit entgegensteht. Als Kompromiß wurden ca. 3 mm dicke Kohlenstoff- bzw. Aluminiumplättchen als backing verwendet und unter 45° zur Strahlachse in einen Kupferblock montiert, dessen Temperatur zwischen 80K und Raumtemperatur variiert werden konnte. Zusätzlich war etwa 2 - 3 cm von der Targetoberfläche entfernt eine glühende Wolframwendel (12 V -Lampe mit abgesprengtem Glaskolben) angebracht, die durch Elektronenemission eine positive Aufladung des Strahlflecks verhindern sollte.

Die verschiedenen Targetanordnungen sind in Abb. 5.2. (für TDPAD-Messungen) und in Abb. 5.3. (für NHE-Messungen) schematisch dargestellt. Die zylindrische Targethalterung aus Kupfer (Abb. 5.2.) war mit einem außerhalb der Strahlachse stehendem Flüssig-Stickstoff-Reservoir durch einen schlecht wärmeleitenden V2A-Stab verbunden. Durch Heizen des Targethalters mit einem aufgewickelten Mantelheizleiter^o (Typ 1NcI 10, Fa. Philips) war es möglich, einen statischen Temperaturgradienten zwischen dem Target und dem Wärmereservoir ($T=77K$) aufzubauen. Bei konstantem Heizstrom wurde mit dieser Anordnung die Targettemperatur auf $\pm 1K$ konstant gehalten.

Bei den NHE-Messungen mußte die temperierbare Targethalterung zwei Kriterien erfüllen:

- (i) die Halterung mußte in den Luftspalt eines Magneten eingefahren werden können und
- (ii) der Abtransport der gegenüber den TDPAD-Experimenten etwa 100-fachen Strahlleistung mußte gewährleistet sein.

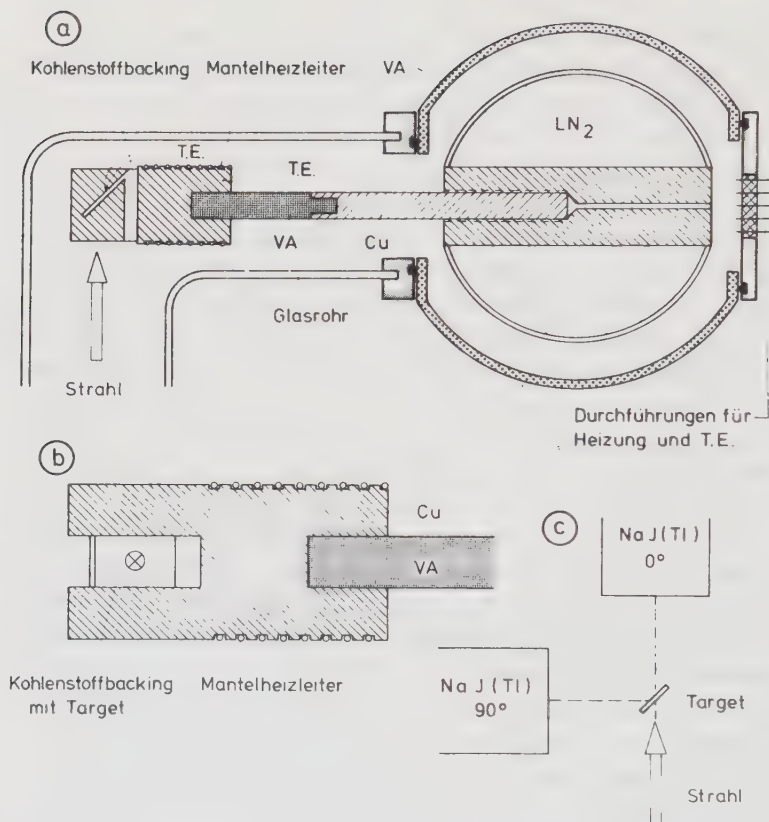


Abb. 5.2.: Targetanordnung bei TDPAD-Messungen

- a.) Schnitt durch die von der Strahlachse und den Detektoren aufgespannte Ebene.
- b.) Ansicht aus der Richtung des Beschleunigerstrahls.
- c.) Schematische Anordnung der $NaJ(Tl)$ -Detektoren.

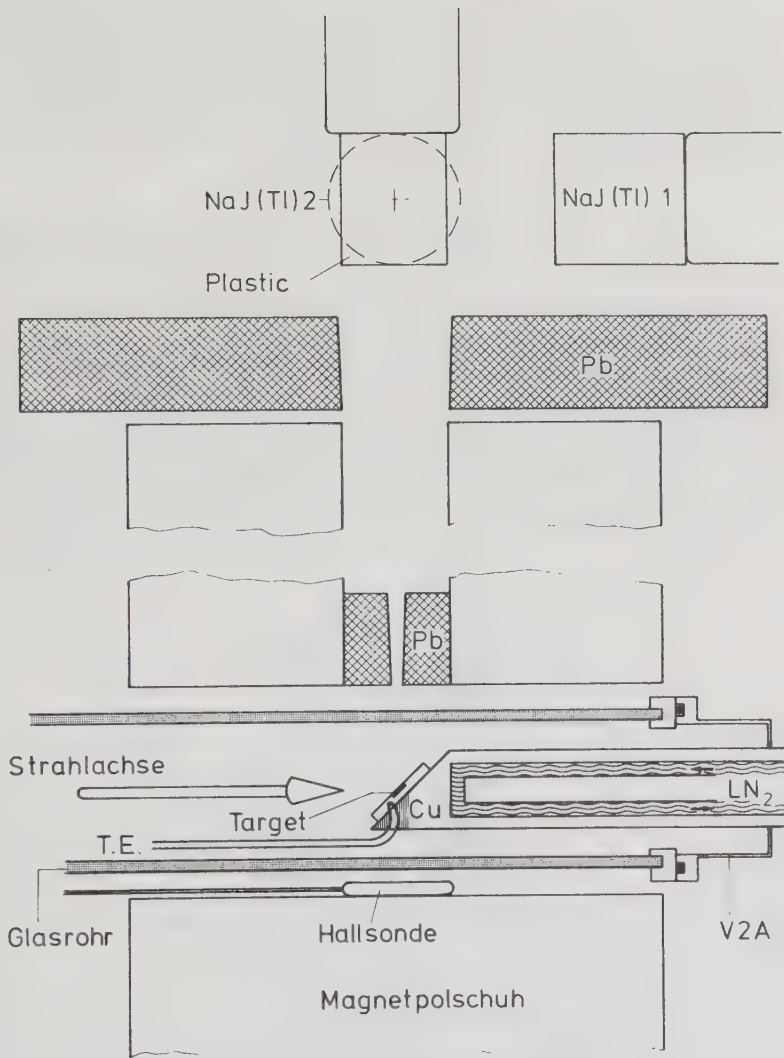


Abb. 5.3.: Targetanordnung für NHE-Experimente bei 80 K.

Forderung (i) würde von der in Abb. 5.2. gezeigten Anordnung erfüllt werden, nicht jedoch (ii) wegen der Wärmekriechstrecke aus V2A. Deshalb wurde bei der NHE-Messung das auf ein Aluminiumplättchen aufgeklebte Target auf einen von flüssigen Stickstoff durchströmten Kupferstab montiert (siehe Abb. 5.3.). Eine Abschätzung der Wärmeströme im Target ergab eine Temperatur im Strahlfleck von 80(1)K.

Zum Nachweis der γ -Strahlung dienten NaJ(Tl)-Szintillationskristalle mit den Abmessungen $1\frac{3}{4}''\phi \times 2''$ hoch bzw. $1\frac{3}{4}''\phi \times 1\frac{1}{4}''$ hoch, die auf Photovervielfacher (Typ 56DVP, Fa. Valvo) aufgeklebt waren. Zur Abschirmung der magnetischen Streufelder - insbesondere bei den NHE-Experimenten - waren die Photomultiplier mit Zylindern aus hochpermeablem Metall umhüllt. Zum Nachweis der linearen Polarisation der γ -Strahlung waren die NaJ(Tl)-Detektoren zusammen mit einem Plastic-Szintillationsdetektor als Streuer in einem Comptonpolarimeter eingebaut. Die schematische Anordnung der Detektoren in einem Hartholzklotz ist in Abb. 5.4. gezeigt. Eine ausführliche Beschreibung findet man bei (Kre 75).

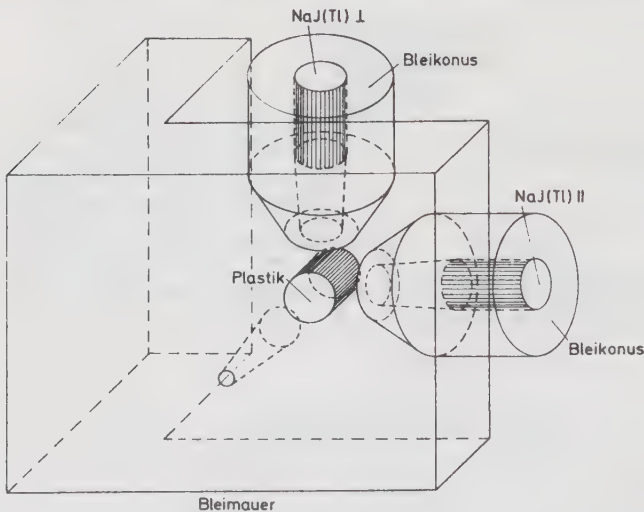


Abb. 5.4. : Schematischer Aufbau des verwendeten Comptonpolarimeters (entnommen aus (Kre 75)).

Die bei den TDPAD-Experimenten verwendete Meßelektronik bestand aus konventionellen fast-slow-Koinzidenzkreisen; sie ist schematisch in Abb. 5.5. gezeigt. Beim zeitlich integralen Kern-Hanle-Effekt (Abb.5.6.) wurden die im Plasticszintillationsdetektor um 90° Comptongestreuten γ -Quanten in den NaJ(Tl)-Detektoren in Koinzidenz nachgewiesen.

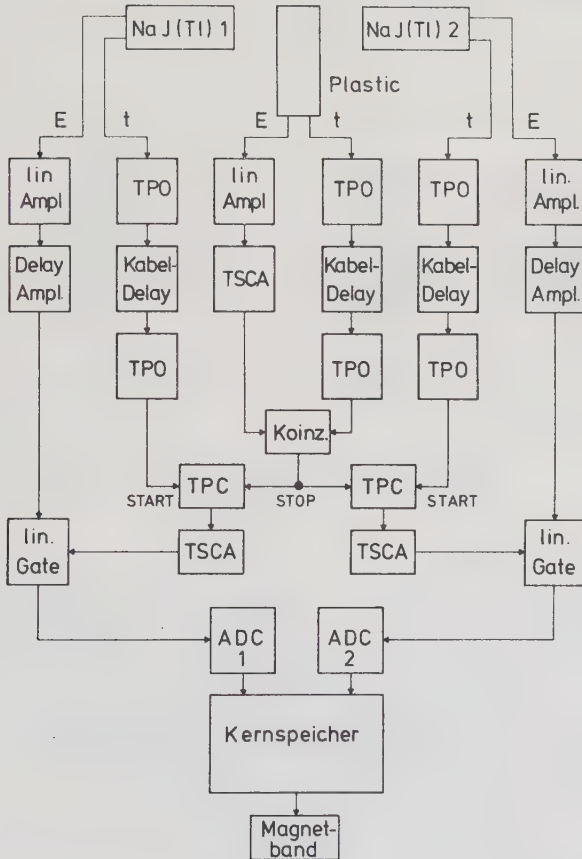


Abb.5.6.: Blockschaltbild der Elektronik bei Messung des zeitlich integralen Kern-Hanle-Effektes am Beschleuniger.

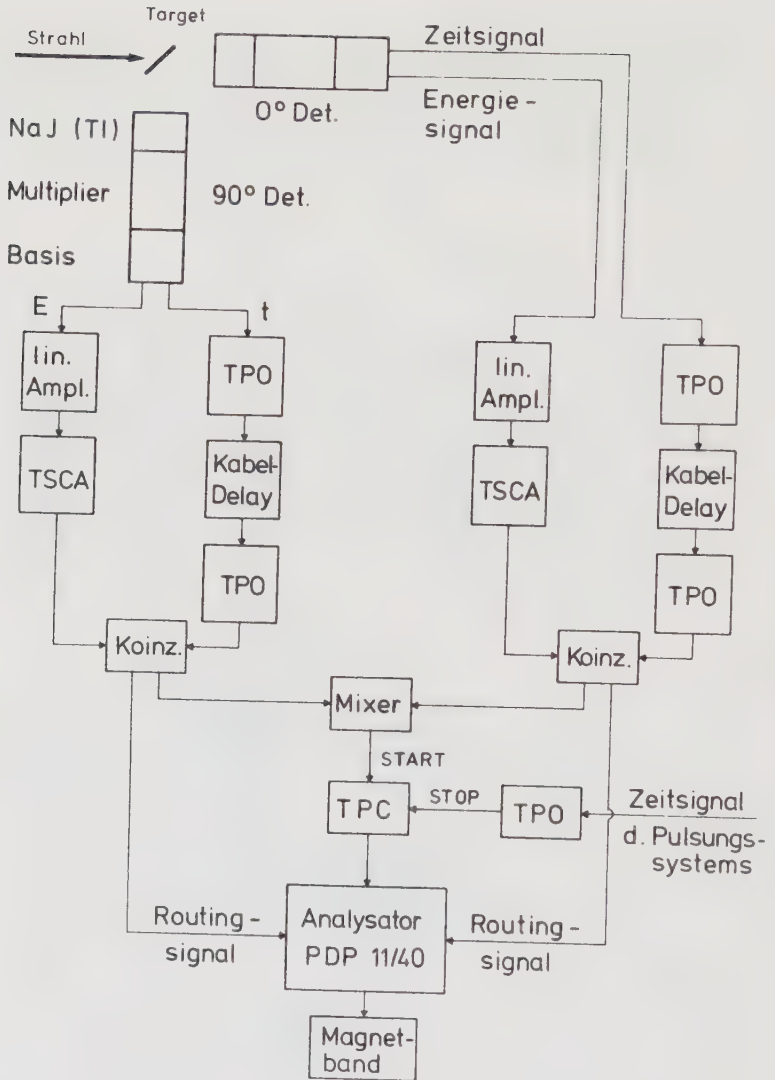


Abb. 5.5.: Blockschalbild der Elektronik bei Messungen der TDPAD am Beschleuniger.

5.2. Auswerteverfahren

Bei der zeitlich differentiellen Messung der gestörten Winkelverteilung nach Kernreaktionen wird der zeitliche Verlauf der Intensität der γ -Strahlung beobachtet, die einen isomeren Zustand entvölkert, welcher während eines Strahlpulses des Beschleunigers bevölkert wurde. Für die in einem Detektor unter dem Winkel θ bezüglich der Strahlachse gemessene γ -Intensität gilt:

$$N(\theta, t) = N_0 e^{-t/\tau_N} W(\theta, t) + U \quad (5.1.)$$

Der Exponentialfaktor beschreibt das zeitliche Abklingen der Strahlungsintensität vom Anfangswert N_0 mit der mittleren Lebensdauer τ_N des Kernniveaus. Diese exponentielle Intensitätsabnahme ist - abhängig von der Störung durch äußere elektromagnetische Felder - mit der Winkelverteilung $W(\theta, t)$ moduliert. U sei ein zeitlich konstanter Untergrund.

Da die Winkelverteilung der 197 keV-Strahlung des ^{19}F bei einer Entwicklung nach Legendrepolyomen innerhalb der Meßgenauigkeit nach einer (p, p') -Reaktion bei 3.0 und 5.5 MeV keinen P_4 -Term aufweist (RicW 69, KreN 78), reduziert sich der Ausdruck für $W(\theta, t)$ auf

$$W(\theta, t) = 1 + A_{22} G_{22}(t) P_2(\cos \theta) \quad (5.2.)$$

Die Information über die Störung der Winkelverteilung steckt hierbei ausschließlich im Term $G_{22}(t)$; um diesen zu erhalten bildet man nach Abzug des Untergrundes von den Zeitspektren den Ausdruck

$$R(t) = 2 \frac{N(180^\circ, t) - N(90^\circ, t)}{N(180^\circ, t) + 2 N(90^\circ, t)} = \quad (5.3.)$$

$$= A_{22} G_{22}(t) = A_{22} \sum_n s_{2n} \cos(n \omega_0 t)$$

Die s_{2n} -Koeffizienten sind für polykristalline Targets mit achsialsymmetrischen Feldgradienten durch Gleichung (4.7.) gegeben; für nicht-

achsialsymmetrische EFG müssen die s_{2n} und die zugehörigen Frequenzen ω_n durch Diagonalisierung des Wechselwirkungshamiltonians bestimmt werden (SteA 75).

Die bei TDPAD-Messungen am Beschleunigerstrahl erhaltenen Zählratenverhältnisse $R(t)$ sind allerdings in den wenigsten Fällen mit der einfachen Form (5.3.) zu fitten: Bei der Komplexität des Abbremsvorganges des Sondenkerns im Festkörper (vgl. Abschnitt 6) kann man im allgemeinen nicht erwarten, daß alle isomeren Kernzustände während der ganzen Lebensdauer ein und demselben EFG ausgesetzt sind.

Häufig sind die Zeitspektren reproduzierbar, wenn man annimmt, daß alle Kerne unterschiedliche EFG mit gleichem Asymmetrieparameter "sehen", die um einen wahrscheinlichsten Wert Gauß- oder Lorentz-verteilt sind (vgl. Abschnitt 4.2.).

Existieren in einem Kristall Gitterplätze, auf denen der EFG verschwindet, so kann ein Teil des Kernensembles mit einem zeitlich konstantem Zählratenverhältnis zu (5.3.) beitragen.

In nichtkubischen Kristallen können neben dem EFG des ungestörten Gitters auch Feldgradienten auftreten, die von einer definierten Defekt-konfiguration in der nächsten Nachbarschaft des Sondenkerns erzeugt werden. Diese Defekt-EFG, die zuerst in kubischen Metallen nachgewiesen (RinH 78), und in neuester Zeit auch in hexagonalen Systemen gefunden wurden (Wit 78), können durch eine zweite Quadrupolfrequenz ω_0^{II} in den Zeitspektren berücksichtigt werden. Ebenso ist das Auftreten einer zweiten Quadrupolfrequenz dann plausibel, wenn das Target zwei kristallographisch verschiedene Modifikationen ein und derselben Substanz enthält, oder durch die lokale Erhitzung des Strahlflecks ("thermal spike" (DieV 57)) Ausscheidungen entstanden sind (ThoW 77, BeaW 78).

Der Vollständigkeit halber sei hier noch der sog. "schnelle Verlust des Kernalignments" nach Kernreaktionen in Festkörpern erwähnt (SugM 64, SchR 75), dem in der Fitfunktion für das Zählratenverhältnis durch ein variables A_{22} Rechnung getragen wird: Etwa 5 - 20 nsec nach dem Strahl-

puls, wenn mit der Auswertung der Zeitspektren begonnen werden kann, findet man häufig einen Wert für A_{22} , der wesentlich kleiner ist als der theoretisch erwartete oder der, den man beim gleichen Experiment in einem flüssigen Target (Schmelze oder Lösung) erhält. Die Kerne, die zu diesem schnellen Verlust des Alignments $-A_{22}^S$ beitragen, müssen nach oder während ihrer Abbremsung im Festkörper (Abbremszeit $\sim 10^{-13}$ sec) sehr starken statistisch fluktuierenden Feldern, oder - während der ganzen Lebensdauer - einem starken statischen Feld ausgesetzt gewesen sein.

Unter Berücksichtigung aller o.g. Anteile läßt sich das Zählratenverhältnis durch folgenden Ausdruck darstellen:

$$\begin{aligned}
 R(t) = & A_{22}^S + A_{22}^{eff} \left\{ a + \right. \\
 & + b \sum_{\eta} \sigma_{\eta} e^{-\frac{(\eta \delta_1 t)^2}{2}} \cos(\eta \omega_0^I t) \\
 & \left. + c \sum_m \sigma_m e^{-\frac{(m \delta_2 t)^2}{2}} \cos(m \omega_0^{II} t) \right\} \quad (5.4.)
 \end{aligned}$$

mit $a + b + c = 1$

Der EFG, der mit dem Gewicht b zu $R(t)$ beiträgt, kann hierbei einen Asymmetrieparameter $\eta \neq 0$ besitzen.

Anstelle der Gaußverteilungen um die Zentralfrequenzen ω_0^I und ω_0^{II} konnten auch Lorentzverteilungen angefitet werden; die Exponentialfunktionen in (5.4.) wurden dann durch $\exp(-\eta \delta_1 t)$ bzw. $\exp(-m \delta_2 t)$ ersetzt.

Der Einfluß der endlichen Raumwinkelauflösung wurde durch die tabellierten Korrekturfaktoren Q_{22} (FeiF 55) berücksichtigt. Die Zeitauflösung war ausschließlich durch die Breite des Strahlpulses limitiert; sie führt jedoch nur dann zu einer merklichen Ausschmierung der Quadrupolpattern, wenn die Breite σ des durch eine Gaußkurve approximierten Strahl-

pulses nicht mehr gegenüber der Quadrupolperiode vernachlässigt werden kann.

$$R(t) = Q_{22} A_{22} \sum_n e^{-\frac{[(n\sigma\omega_0)^2 + (n\delta t)^2]}{2}} \frac{1}{S_{2n}} \cos(n\omega_0 t) \quad (5.5.)$$

Der Ausdruck (5.4.) bzw. (5.5.) wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die experimentell erhaltenen Zeitspektren angepaßt. Dabei wurden von den möglichen Parametern A_{22} , b , c , δ_1 , δ_2 , und η nur jeweils einige freigegeben, die bei den Fitergebnissen explizit aufgeführt sind.

Bei der Auswertung der Kern-Hanle-Effekt-Messungen wurden zunächst die Intensitäten der gestreuten 197 keV-Quanten aus den Streuspektren der beiden NaJ(Tl)-Detektoren für jedes Magnetfeld durch Integration und Untergrundabzug bestimmt. Die Abhängigkeit des Zählratenverhältnisses

$$r = \frac{N_{\perp} - N_{\parallel}}{N_{\perp} + N_{\parallel}}$$

von der Magnetfeldstärke am Probenkern wurde bei kombinierter Wechselwirkung durch folgenden Ausdruck gefittet:

$$r = \frac{R-1}{R+1} p_0 \left\{ \frac{x}{2} \left[(1 + (\omega_0 + aB)^2 \tau^2)^{-1} + (1 + (\omega_0 - aB)^2 \tau^2)^{-1} \right] + (1-x) (1 + (aB\tau)^2)^{-1} \right\} \quad (5.6.)$$

Parameter waren p_0 , der Bruchteil x der Kerne, die eine kombinierte Wechselwirkung "sehen", und die Quadrupolkreisfrequenz ω_0 . Für die Polarisationsempfindlichkeit wurde $R = 10$ (Kre 75) und für $\tau = 128.8$ nsec (Ajz 78) gesetzt. Die Größe $a = 2 g \mu_N / \hbar$ wurde mit $g = 1.476$ bestimmt.

Relaxationsprozesse, die sich bei den Kern-Hanle-Spektren in einer Verbreiterung der Lorentzkurve äußern, werden durch eine effektive

Lebensdauer τ^* berücksichtigt:

$$r = \frac{R-1}{R+1} \left(\frac{\tau^*}{\tau} \right) F_0 \left[1 + a \left(\frac{\tau^*}{\tau} \right)^2 \right]^{-1}; \quad (5.7.)$$

Relaxationen wurden bei den Kern-Hanle-Spektren in Festkörpern nicht beobachtet; für das NHE-Spektrum in einer BeF_2 -Lösung mit $\eta = 0.1$ Poise (Abb. 5.15., entnommen aus Maa 77), wurde eine untere Grenze der Relaxationszeit von 10 μsec ermittelt.

5.3. Ergebnisse

Nachstehend sind die Ergebnisse der Untersuchungen an Fluoridkristallen zusammengestellt. Einige charakteristische Zeit- und Modulationspektren bei den TDPAD-Messungen, sowie Streuspektren bei den NHE-Messungen sind in den Abbildungen 5.7. bis 5.24. gezeigt. Die durchgezogenen Linien stellen Fits nach Gleichung 5.4. bis 5.6. dar.

5.3.1. Messungen an nichtkubischen Fluoriden

Alle Winkelverteilungsmessungen an Fluorverbindungen mit einem einheitlichen EFG am Fluorkernort führen zu ausgeprägten Modulationsspektren mit Amplituden zwischen etwa 5 und 17 %.

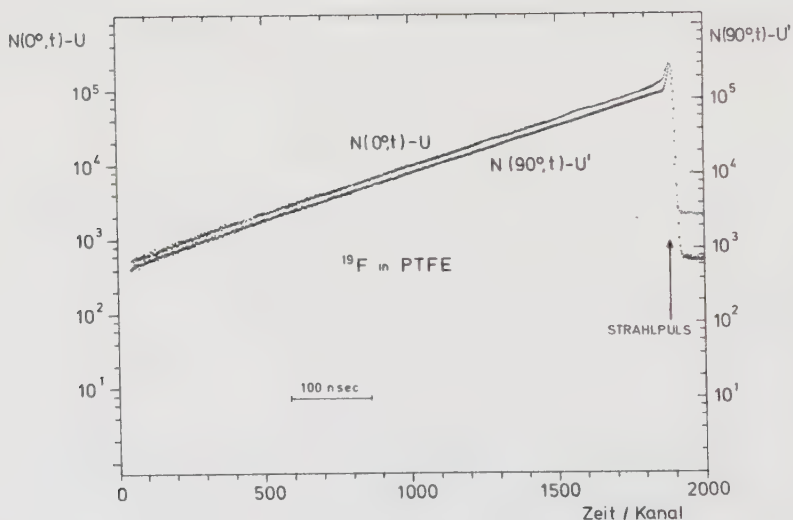


Abb. 5.7. : Zeitspektren der beiden NaJ(Tl)-Detektoren unter 0° und 90° bzgl. der Strahlachse. Ein konstanter Untergrund ist von den mit einem PTFE-Target erhaltenen Spektren bereits abgezogen.

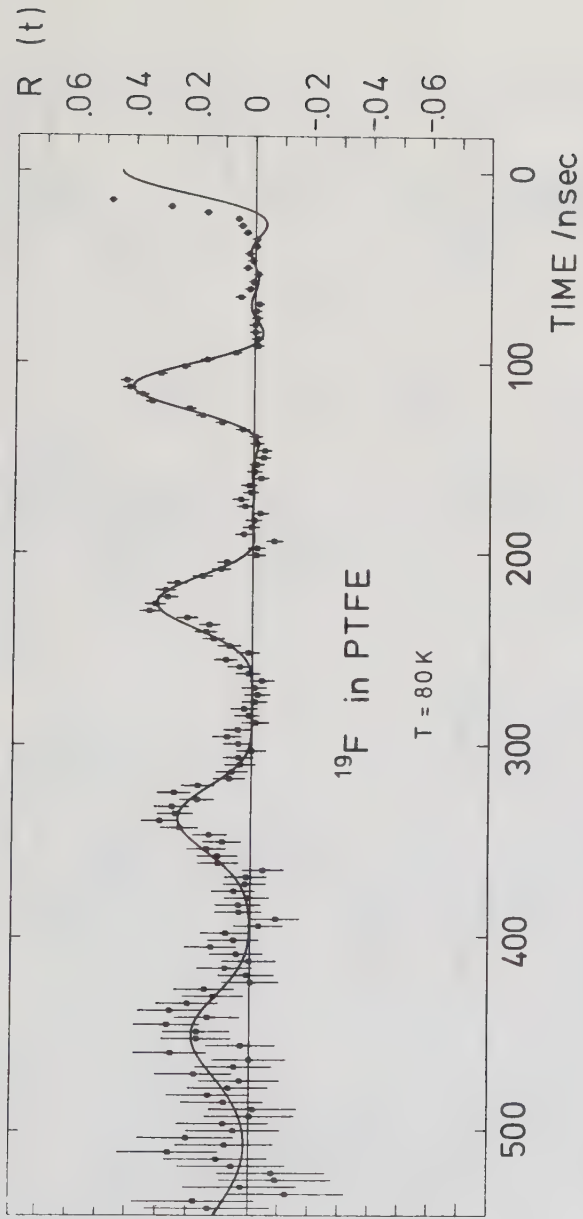


Abb. 5.8. : Zeitliche Modulation der Intensität der 197 keV-Quanten des ^{19}F in PTFE infolge statischer Quaderpolwechselwirkung. Das Spektrum wurde gemäß Gleichung (5.3.) aus den in Abb. 5.8. gezeigten Zeitspektren erhalten. Die durchgezogene Kurve stellt einen Fit nach Gl.(5.4.) dar, wobei die ersten 14 Meßpunkte beim Fit unberücksichtigt blieben.

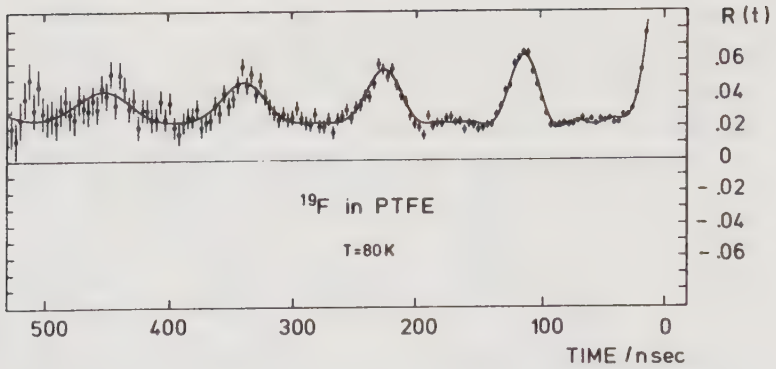


Abb. 5.9. : Modulationsspektrum in PTFE bei 80 K. Gegenüber Abb. 5.8. wurden bei dem eingezeichneten Fit alle Punkte berücksichtigt. Der Fitfunktion liegen zwei Frequenzverteilungen zugrunde.

Tabelle 5.2. : Quadrupolkopplungskonstanten für $^{19}\text{F}(5/2^+)$ in PTFE bei 80(2) K.

$A_{22} = 0.19 (2)$		
$ e^2 qQ/h /\text{MHz}$	58.92 (10)	31 (22)
$\delta / e^2 qQ/h$	0.042 (4) (Gauß)	1.01 (26) (Gauß)
Bruchteil	0.24 (2)	0.76 (2)

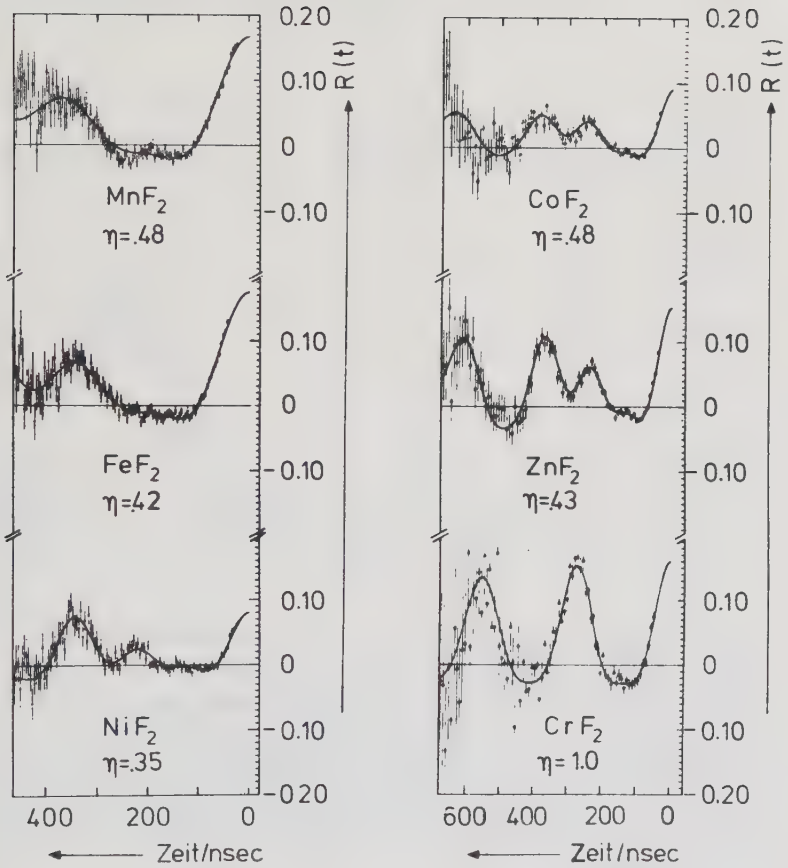


Abb. 5.10. : Quadrupolwechselwirkung des $^{19}\text{F}(5/2^+)$ -Zustandes in zweiwertigen Fluoriden der Übergangsmetalle. Die durchgezogenen Linien wurden unter der Annahme eines nicht achsialsymmetrischen Feldgradienten ($\eta \neq 0$) angepaßt.

Tabelle 5.3. : Statische Quadrupolwechselwirkung in den zweiwertigen Fluoriden der Übergangsmetalle.

Target	$ e^2 qQ/h /\text{MHz}$	$\delta/\%$	η
CrF_2	13.8 (3)	4 (1)	1.00 (5)
MnF_2	11.1 (2)	7 (3)	0.48 (5)
FeF_2	12.1 (3)	4 (3)	0.42 (5)
CoF_2	16.6 (4)	6 (3)	0.48 (5)
NiF_2	19.1 (2)	3 (3)	0.35 (5)
ZnF_2	17.5 (4)	4 (2)	0.43 (5)

Die bei den Messungen an festen BeF_2 -Targets erhaltenen Quadrupolpattern ließen sich unter der Annahme einer Überlagerung von einer scharfen Frequenz und einer gaußförmigen EFG-Verteilung um die gleiche Frequenz anpassen; ähnlich gute Fits wurden jedoch auch mit einem gaußverteilten nichtachsialsymmetrischen EFG erhalten ($\eta=0.27$). Eine Entscheidung für eine der beiden Konfigurationen ist wegen des ungünstigen Verhältnisses von Quadrupolperiode zu mittlerer Lebensdauer von 2.45 in diesem Fall nicht möglich.

Die Kristallstruktur des BeF_2 -Targets wurde durch Röntgenstrukturanalysen (Debeye-Scherrer-Verfahren mit Cu-K_α -Strahlung) vor und nach einer Protonenbestrahlung mit $E_p = 5.5$ MeV, einem mittleren Targetstrom von 300 μA und einer Strahlfleckfläche von etwa 3 mm^2 bestimmt. Die Intensitäten der Reflexe stimmen bis auf die des (013)-Reflexes im Rahmen der Fehler überein. Der (013)-Reflex war im bestrahlten Material um etwa den Faktor 3 gegenüber dem unbestrahlten Material erhöht.

Die (013)-Ebene enthält in BeF_2 einen Zwischengitterplatz, der möglicherweise infolge von Strahlenschäden im bestrahlten Material erzeugt wird.

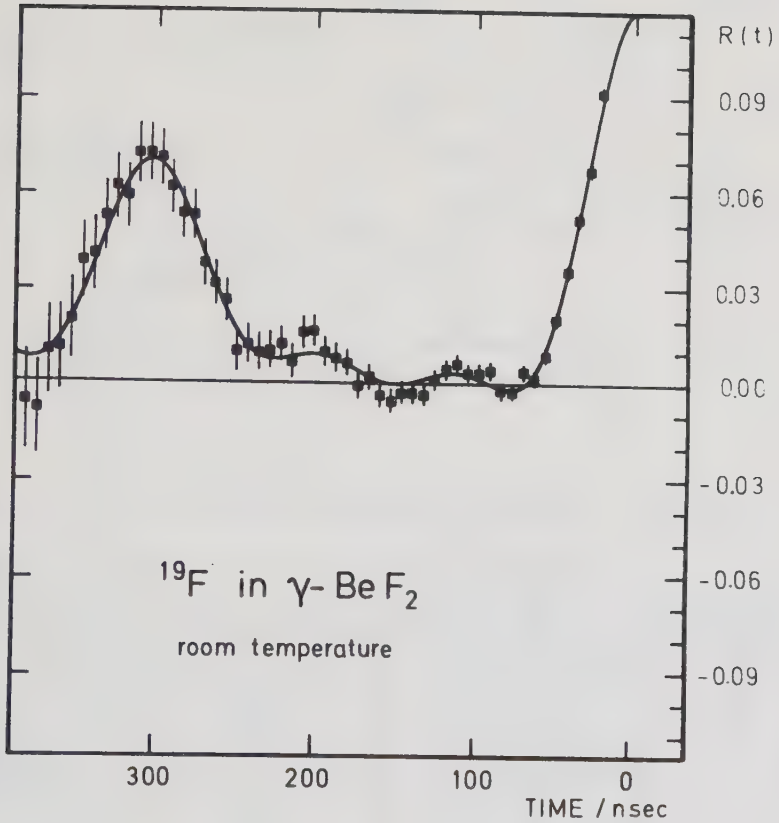


Abb. 5.11. : Modulationsspektrum in BeF_2 bei 298 K.

Der Fit wurde unter der Annahme einer Überlagerung einer Frequenzverteilung mit einer scharfen Frequenz durchgeführt.

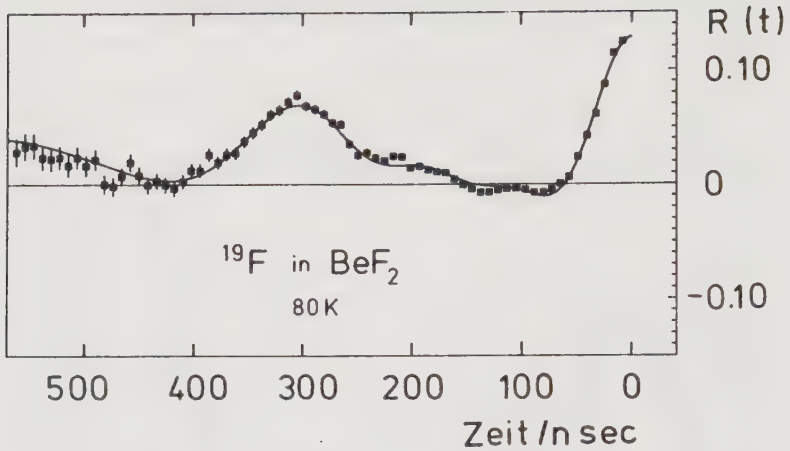


Abb. 5.12. : Modulationsspektrum in BeF_2 bei 80 K. Fit unter Zugrundelegung eines verteilten nichtachsialsymmetrischen EFG.

Tabelle 5.4. : Quadrupolkopplungskonstanten in BeF_2

Temperatur/K	A_{22}	$ e^2qQ/h /\text{MHz}$	$\delta/\%$	η	Bruchteil/%
80	0.12 (2)	21.0 (2)	8 (2)	0.27 (3)	100
80	0.20 (2)	21.1 (3)	46 (3)	0	70 (5)
		21.1 (3)	0	0	30 (5)
298	0.12 (2)	21.8 (3)	33 (3)	0	53 (5)
		21.8 (3)	0	0	47 (5)

Der Fit der Peakpositionen nach der Indizierung des hexagonalen Systems führte zu den Gitterparametern

$$a = 4.72 (2) \text{ \AA} \quad \text{und} \quad c = 5.20 (2) \text{ \AA} .$$

Tabelle 5.5. : Röntgenstreudaten des BeF_2 -Targets vor und nach der Bestrahlung mit 5.5 MeV Protonen (Cu-K_α -Strahlung)

Streuwinkel θ/Grad	Intensität in rel. Einh.		Millersche Indizes der Streuebenen
	mit Strahlen- schaden	ohne Strahlen- schaden	
10.8	4.1	4.0	(010)
13.8	16.8	16.8	(011)
19.0	3.8	3.8	(110)
20.6	3.6	4.2	(012)
21.0	4.6	4.8	(111)
23.8	3.3	3.0	(021)
26.2	1.0	1.5	(112), (003)
28.7	0.9	0.9	(022)
28.9	0.3	0.9	(013)
29.8	0.9	1.2	(120)
31.3	0.8	1.0	(121)

5.3.2. Messungen an kubischen Fluoriden

In Fluoridkristallen mit kubischer Symmetrie verschwindet der EFG am Fluorkernort, sofern keine Gitterdefekte vorhanden sind. Messungen der TDPAD der 197keV-Strahlung des ^{19}F in einem äußeren Magnetfeld zeigten bei allen kubischen Fluoriden auch keine beobachtbare Abweichung von der reinen magnetischen Hyperfeinwechselwirkung. In Abb. 5.13. und 5.14. sind die Modulationsspektren für einige kubische Fluoride und wäßrige Lösungen gezeigt; die Tabellen 5.6. und 5.7. enthalten die auf den Anregungszeitpunkt extrapolierten Amplituden $A_{22}(0)$. Die Messungen am CaF_2 -Pulvertarget wurden bei Temperaturen bis zu 1050K durchgeführt; Relaxationen des Alignments wurden hierbei nicht beobachtet.

Tabelle 5.6. : Extrapolierte Anfangsamplitude $A_{22}(0)$ bei der Messung der TDPAD an kubischen Fluoriden in einem äußeren Magnetfeld.

Target	Temp./K	B/Tesla	$A_{22}(0)/\%$
LiF	298	2.11	14.2(3)
NaF	298	2.11	13.9(3)
CaF_2	298	2.11	13.4(3)
	640(10)	0.5	13.6(3)
	830(10)	0.5	13.5(3)
	1050(10)	0.5	13.7(3)
BaF_2	298	2.11	13.3(3)
PbF_2	298	2.11	15.3(3)

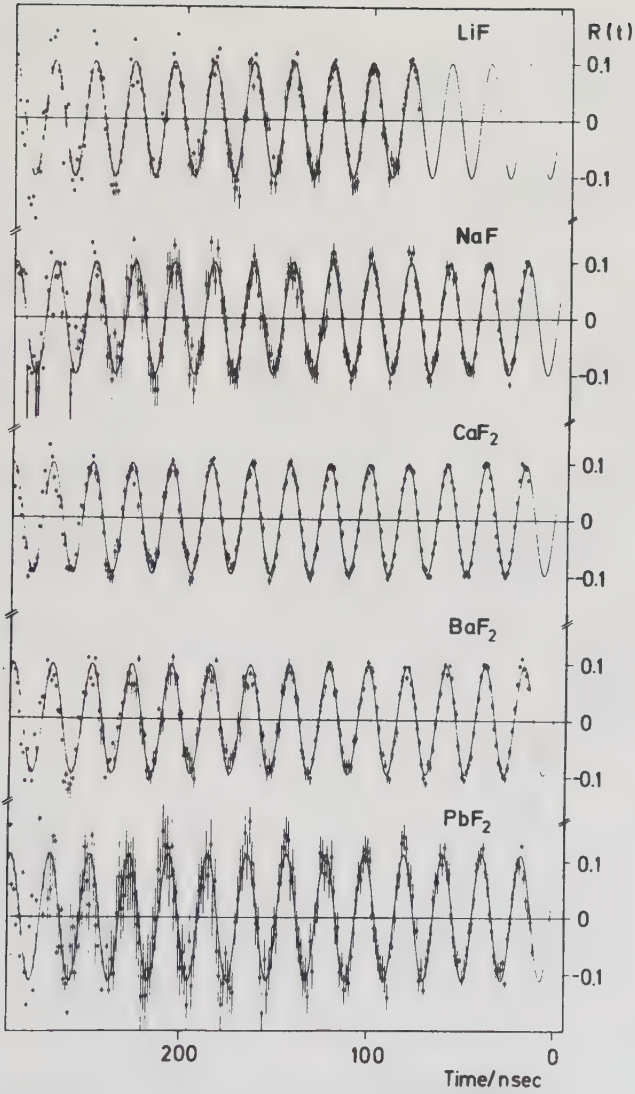


Abb. 5.13. : Modulationsspektren bei magnetischer Hyperfeinwechselwirkung in kubischen Fluoridkristallen (Pulvertargets).

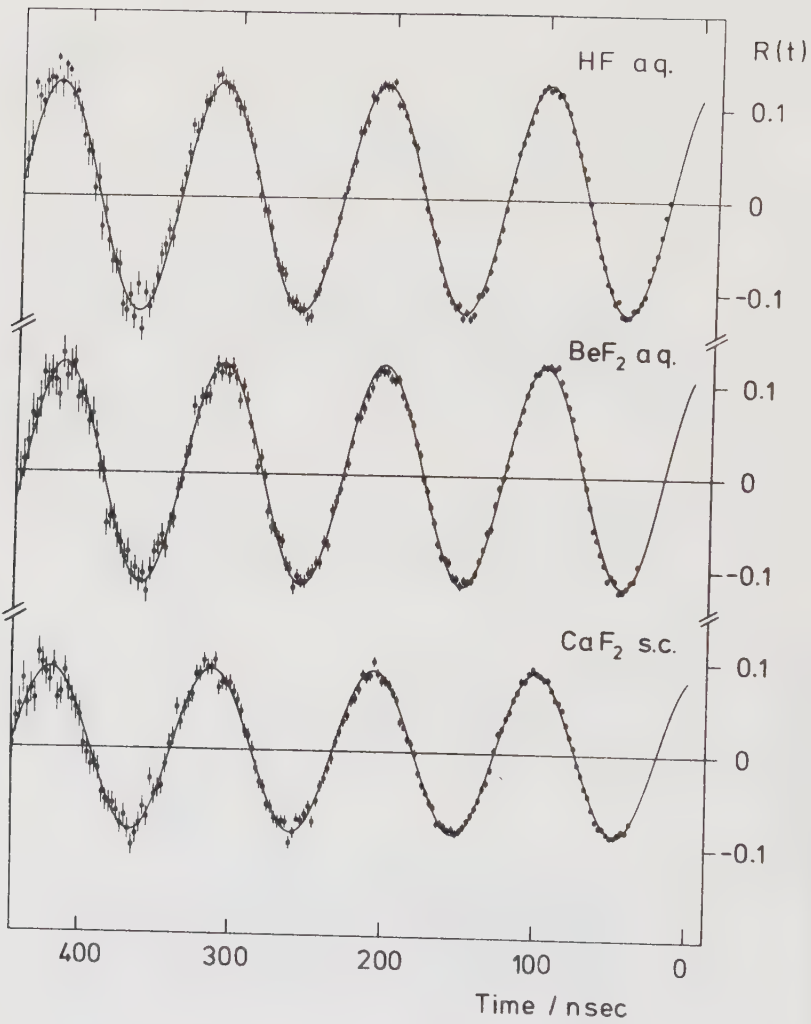


Abb. 5.14.: Modulationsspektren bei magnetischer Hyperfeinwechselwirkung in wässrigen Lösungen von BeF_2 und HF. Zum Vergleich dazu ist auch ein mit einem CaF_2 -Einkristall bei Raumtemperatur erhaltenes Spektrum gezeigt.

Tabelle 5.7. : Magnetische Hyperfeinwechselwirkung in Flüssigkeiten
und einem natürlichen CaF_2 -Einkristall ((111)-
Richtung parallel zur Strahlachse).

Target	Temp./K	B/Tesla	$A_{22}(0)/\%$
BeF_2 aq. ($\eta = 0.035 \text{ P}$)	298	0.50	16.9(3)
HF aq. (40%ige Lsg.)	298	0.50	17.4(3)
CaF_2 s.c.	298	0.50	12.2(3)

Während die Kern-Hanle-Effekt-Messungen an einer verdünnten wäßrigen BeF_2 -Lösung ($\eta = 0.1$ Poise) unter der Annahme einer reinen magnetischen Wechselwirkung zu fitten waren (Abb.5.15.) zeigte die Messung an einem natürlichen CaF_2 -Einkristall ([111]-Richtung parallel zur Winkelhalbierenden zwischen Strahl- und Polarimeterachse) bei 80 K deutliche Abweichungen von der Lorentzform, die auf das Vorhandensein einer kombinierten Wechselwirkung zurückgeführt werden kann (Abb. 5.16.).

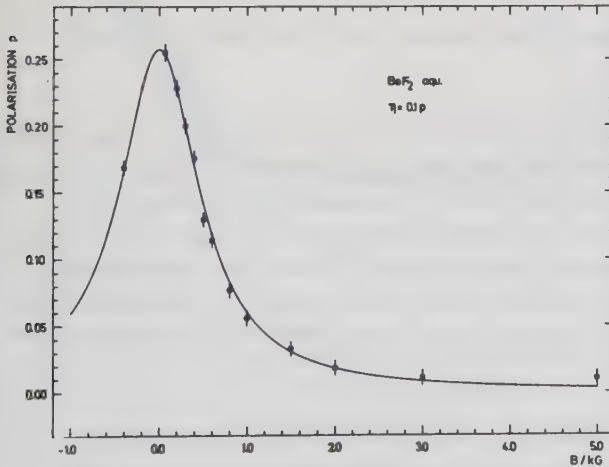


Abb. 5.15. : Kern-Hanle-Effekt an der 197keV-Strahlung des ^{19}F in einer
wäßrigen BeF_2 -Lösung bei Raumtemperatur.
(aus (Maa 77))

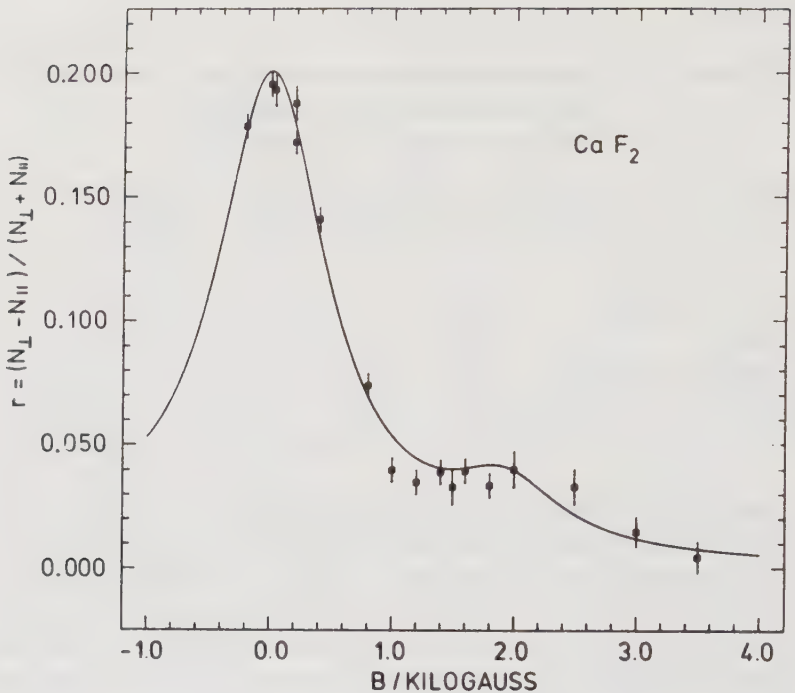


Abb. 5.16.: Kern-Hanle-Effekt an einem natürlichen CaF_2 -Einkristall bei 80K.

Der Fit des Spektrums 5.16. wurde nach Gl. (4.18) durchgeführt und ergab, daß etwa 20% der angeregten Sondenkerne einen EFG mit einer Kopplungskonstanten von $|e^2q/h| = 28.8$ (22) MHz (KreM 78) ausgesetzt sind, während die restlichen Kerne nur die magnetische Wechselwirkung "sehen". Da bei der Messung jedoch keineswegs feststand, ob der EFG und das außen angelegte Magnetfeld kollinear sind, können diese Ergebnisse nur als grobe Näherungen angesehen werden; im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird davon kein Gebrauch mehr gemacht.

Die bei allen Fluoridtargets durch den Protonenbeschuß erzeugten Strahlenschäden, die durch eine charakteristische Verfärbung des Strahlflecks augenscheinlich wurden, sind an einem CaF_2 -Einkristall näher untersucht worden. Der bei 80 K mit einer Dosis von ca. $3.6 \cdot 10^{16}$ Protonen / mm^2 bestrahlte Kristall zeigte nach zweijähriger Lagerung bei Raumtemperatur eine tiefblauschwarze homogene Färbung bis zu einer

Schichtdicke von $d = 0.14$ (1) mm (Abb. 5.17.). Daraus ergibt sich unter Berücksichtigung des Einfallswinkels des Strahles eine Reichweite der den Strahlenschaden erzeugenden Protonen von

$$R(5.5 \text{ MeV } p) = 0.20 \text{ (1) mm.}$$

Die nach (NorS 70) berechnete Range von 0.192 mm ist damit in guter Übereinstimmung.

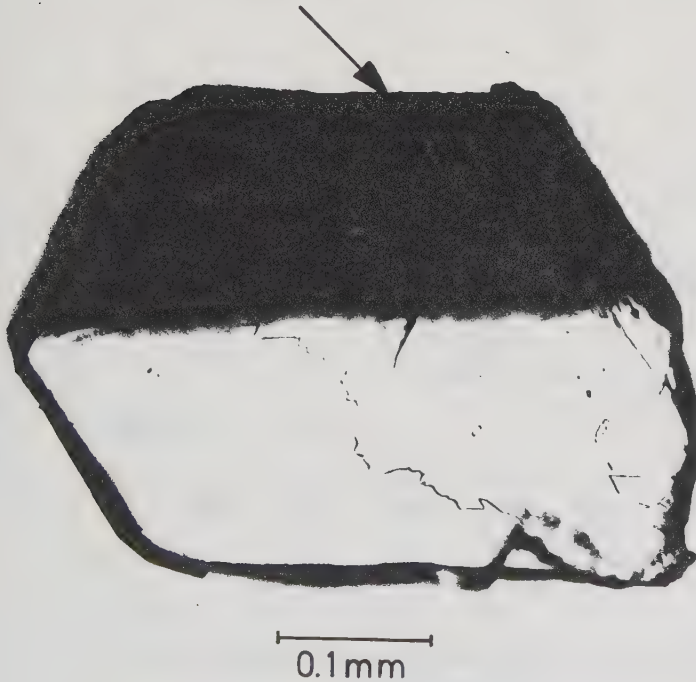


Abb. 5.17. : Schnitt durch einen natürlichen CaF_2 -Einkristall
((111)-Ebene) nach Beschuß mit 5.5 MeV Protonen
(Strahlrichtung parallel zum Pfeil).

Die Absorptionseigenschaften des Kristalls bei Raumtemperatur wurden im Wellenlängenbereich zwischen 300 und 900 nm untersucht. (Abb. 5.18.)

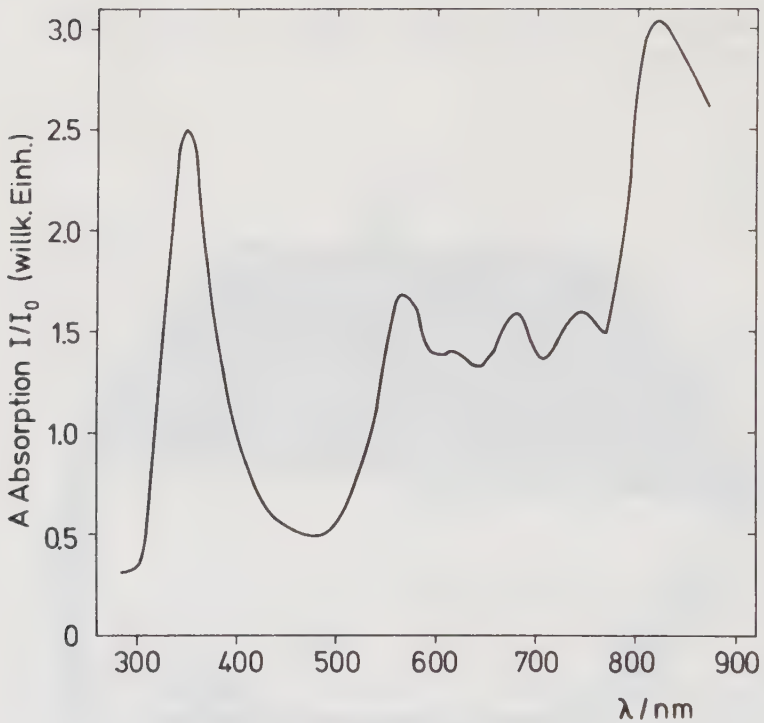


Abb. 5.18. : Absorption des strahlengeschädigten CaF_2 -Einkristalls bei Raumtemperatur.

Außer dem prominenten F-Zentren-Peak bei 376nm sind weitere unaufgelöste peaks ab etwa 520nm zu erkennen. Sie gehören zu Aggregaten von zwei(521nm, (BeaH 69)) und mehr F-Zentren. Möglicherweise rührt der Peak bei 820nm von Metallkolloiden mit mehreren hundert Metallatomen her, die durch Zusammencusterung von F-Zentren entstehen

(Cr₂S₇ 72). Nach vierstündigem Tempern bei 700 K war der Kristall wieder vollständig farblos.

Bei einer TDPAD-Messung in einem CaF₂-Einkristall mit einer (111)-Achse in der Detektorebene unter einem Winkel von 45° zur Strahlachse (die (111)-Flächen sind die Spaltflächen eines CaF₂-Einkristalls) wurde bei einer Targettemperatur von 80(2) K ein Modulationsspektrum erhalten, das mit zwei Quadrupolfrequenzen und einem ungestörten Anteil gefittet werden konnte. Das Modulationspattern der hohen Frequenz ist in Abb. 5.19. dargestellt.

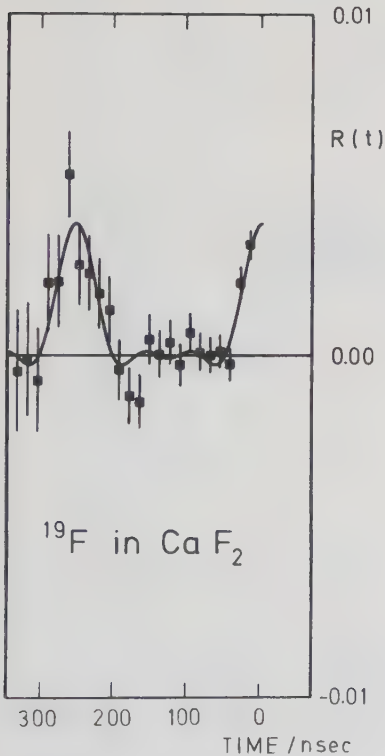


Abb. 5.19. :
Strahlungsinduzierter EFG
in CaF₂ bei 80(2) K.

Messungen mit besserer Statistik an CaF₂-Pulvertargets im Temperaturbereich zwischen 93 und 276 K zeigten, daß bei der hohen Frequenz

ein Asymmetrieparameter $\eta = 0.25(3)$ zur Reproduzierung der experimentellen Ergebnisse angenommen werden mußte. Außerdem war die Amplitude, mit der diese Quadrupolfrequenz auftrat, von der Vorbehandlung des Targets abhängig: Mit wachsender Bestrahlungsdosis nahm die Amplitude zu. Die Nachprüfung dieses qualitativen Befundes ist sehr schwierig, da bei der Bestrahlung das Target im Temperaturbereich von 80 bis 100 K gehalten werden muß, was bei Erhöhen des mittleren Targetstromes um den Faktor 100 (bei Bestrahlung mit dem ungepulsten Beschleunigerstrahl) keineswegs mehr gewährleistet ist. Die während der TDPAD-Messung realisierte Dosisleistung von etwa $5 \cdot 10^9$ Protonen/mm² sec mußte etwa 20 Stunden eingestrahlt werden, ehe das Quadrupolpattern der hohen Frequenz auftrat. In Abb. 5.20. sind die Modulationsspektren in strahlengeschädigten CaF₂-Pulvertargets bei 93 und 276 K nach Abzug der langsamen Quadrupolfrequenz gezeigt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.8. zusammengestellt.

Tabelle 5.8. : Quadrupolwechselwirkung in protonenbestrahlten CaF₂-Pulvertargets.

T / K	$ e^2qQ/h $ / MHz	δ / MHz	η	A ₂₂ (0)/%
80 (2)	25.0 (20)	0	0	0.4 (1)
	3.4 (2)	0	0	4.4 (6)
93 (2)	26.6 (4)	3.1 (4)	0.25 (3)	3.3 (5)
188 (2)	27.6 (5)	3.8 (4)	0.25 (3)	2.3 (5)
	3.3 (4)	0	0	2.8 (5)
276 (2)	26.9 (70)	18.3 (80)	0.25 (3)	1.7 (4)
	2.9 (5)	0	0	6.4 (8)
298 (2)	23.5 (85)	17.0 (400)	0	3.3 (4)
	2.5 (3)	0	0	4.7 (5)

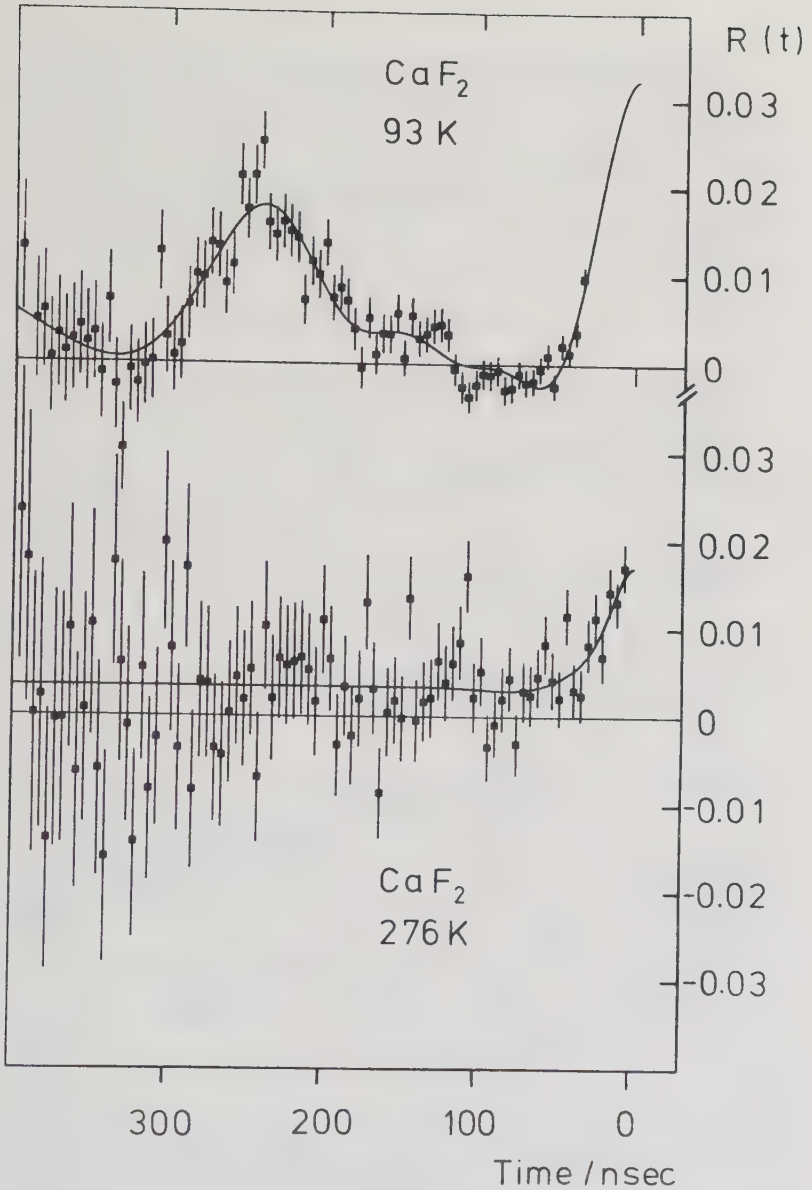


Abb. 5.20. : Quadrupolmodulationsspektren von Defekt-EFG in einem protonenbestrahlten CaF₂-Pulvertarget bei 93 und 276 K. Eingezeichnet sind Fits nach Gleichung (5.4.) mit einer Verteilung um eine Quadrupolfrequenz und einem Asymmetrieparameter $\eta = 0.25$.

Um zu einer Deutung für die im kubischen CaF_2 gefundenen EFG zu kommen, wurde der Einfluß von F^- -Zwischengitterionen auf die Modulationspektren untersucht. Dazu wurden $\text{CaF}_2/\text{MeF}_3$ -Mischkristalltargets verwandt, die in hoher Konzentration F^- -Zwischengitterionen enthielten. Die dreiwertigen Seltenen Erd- oder Übergangsmetallionen nehmen bei diesen Verbindungen substitutionell Kalziumplätze ein, während zur Kompensation der positiven Überschußladung ein F^- -Ion auf einen Zwischengitterplatz eingebaut wird (Eva 76). Die Kristallstruktur des Mischkristalles bleibt dabei in weiten Grenzen kubisch.

Eine wesentliche Voraussetzung für die Mischkristallbildung ist nach einer empirischen Regel (Eva 76), daß sich die Ionenradien der dreiwertigen Ionen um nicht mehr als 15% von dem des CaF_2 unterscheiden. Dies ist z.B. für das System $\text{CaF}_2/\text{PrF}_3$ erfüllt: $r(\text{Ca}^{2+}) = 0.99 \text{ \AA}$, $r(\text{Pr}^{3+}) = 1.09 \text{ \AA}$.

Die am Institut für anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg durch eine Festkörperreaktion von PrF_3 mit CaF_2 bei 1200°C

hergestellten Mischkristalle (Tau 78) mit 10 und 20 Molprozenten PrF_3 zeigten beide eine Quadrupolfrequenz von etwa 3 MHz, deren Anteil an der Anisotropie mit wachsendem PrF_3 -Gehalt zunimmt (Abb.5.21. und Tabelle 5.9.).

Tabelle 5.9. : Quadrupolwechselwirkung in $\text{CaF}_2/\text{PrF}_3$ -Mischkristallen bei Raumtemperatur.

PrF_3 -Konz. /Molproz.	$A_{22}(0)$	$ e^2qQ/h $ / MHz	δ / MHz	Bruchteil
0	0.16 (1)	23.5 (85) 2.5 (3) 0	17.0 (400) 0 0	0.21 (2) 0.29 (3) 0.50 (5)
10	0.15 (1)	3.1 (2) 0	0 0	0.51 (4) 0.49 (4)
20	0.15 (1)	3.0 (2) 0	0 0	0.81 (4) 0.19 (4)

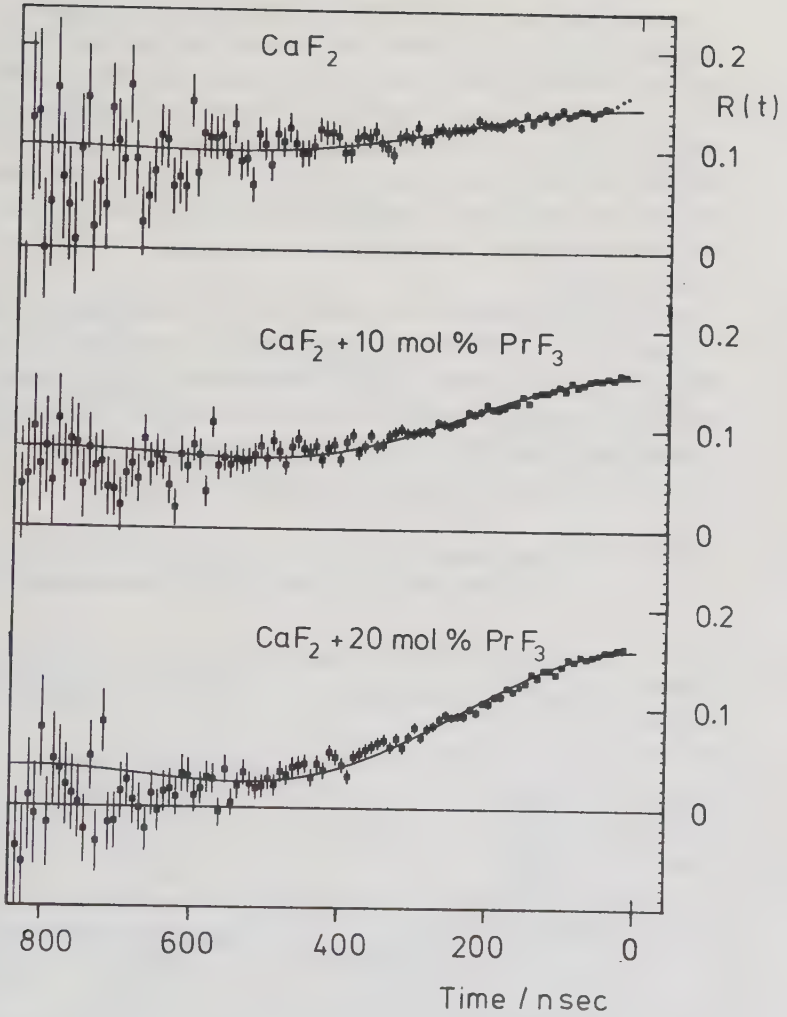


Abb. 5.21.: Modulationsspektren in $\text{CaF}_2/\text{PrF}_3$ -Mischkristallen bei Raumtemperatur.

Bei dem anderen untersuchten Mischkristallsystem der Zusammensetzung $\text{CaF}_2/\text{PrF}_3$ war zum einen der Kationenradius des dreiwertigen Ions um etwa 25% kleiner als der des Ca^{2+} -Ions, zum anderen wurde die CaF_2/VF_3 -Schmelze unkontrolliert in wenigen Minuten Raumtemperatur abgekühlt. Dabei kristallisierte möglicherweise eine nichtkubische Mischphase bei dem Target mit 37.55 Mol% VF_3 aus, was aus dem Auftreten zusätzlicher, nicht im kubischen System indizierbarer Reflexe bei der Röntgenstrukturanalyse (siehe Abb. A2.1. im Anhang 2) gefolgert werden kann.

Das Schmelzdiagramm des Systems CaF_2/VF_3 (vgl. Abb. A2.2. im Anhang 2, entnommen aus Cre 69) weist eine orthorhombische Phase der Zusammensetzung CaVF_5 auf, die von Cretenet röntgenographisch identifiziert wurde. Auch geringfügige Konzentrationsunterschiede in der CaF_2/VF_3 -Schmelze können das Auftreten einer nichtkubischen Phase erklären, da die Grenzkonzentration für kubische Mischkristalle 42 Mol% VF_3 beträgt.

Tabelle 5.10: Quadrupolwechselwirkung in CaF_2/VF_3 -Mischkristallen verschiedener Konzentration bei Raumtemperatur.

VF_3 -Konz. /Molproz.	$A_{22}(0)$	$ e^2qQ/h $ /MHz	δ /MHz*	Bruchteil
1.94	0.16 (2)	0	1.0 (1) L	1.0
3.94	0.16 (2)	0	1.1 (1) L	1.0
18.68	0.16 (2)	0 13.5 (20) $\eta = 0$	1.1 (1) L 6.7 (13) G	0.7 (1) 0.3 (1)
37.55	0.16 (2)	0 13.3 (2) $\eta = 0.4$ (1)	0.7 (1) L 1.2 (2) G	0.7 (1) 0.3 (1)

* Die Abkürzungen L und G stehen für die bei den Frequenzverteilungen zugrundegelegten Lorentz- bzw. Gaußverteilungen.

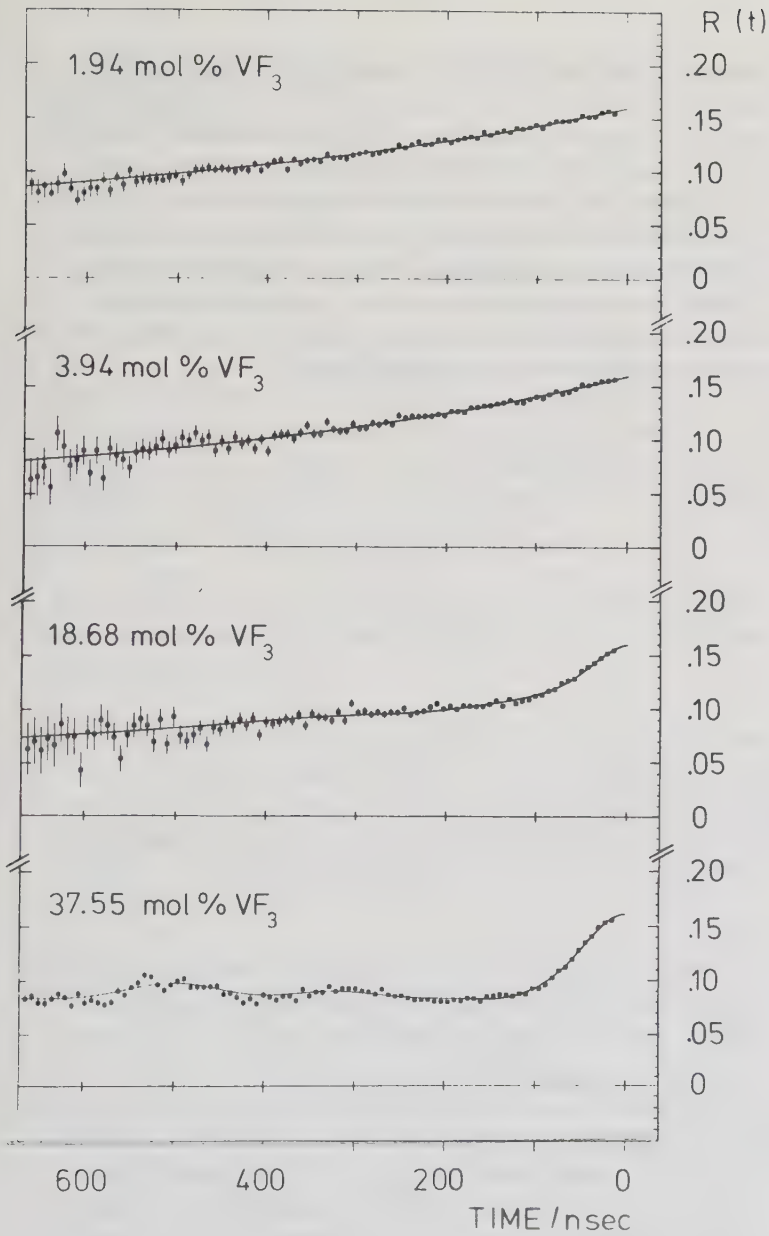


Abb. 5.22.: Modulationsspektren in CaF_2/VF_3 -Mischkristallen

Die mit den CaF_2/VF_3 -Mischkristallen bei Raumtemperatur erhaltenen Modulationsspektren sind in Abb. 5.22. gezeigt; die Fitergebnisse sind in Tabelle 5.10. zusammengestellt. Aus der Messung mit dem Target, das 37.55 Mol% VF_3 enthielt, konnte nicht entschieden werden, ob zwei Quadrupolfrequenzen mit $\eta = 0$ oder eine Quadrupolfrequenz mit $\eta = 0.4$ vorliegen. Modellrechnungen des EFG in Mischkristallen (vgl. Kapitel 6) zeigen, daß Feldgradienten mit großen Asymmetrieparametern auftreten können; deshalb scheint das Vorliegen einer Frequenz mit $\eta \neq 0$ wahrscheinlicher zu sein als eine Mischung aus zwei Frequenzen mit $\eta = 0$. In Abb. 5.22. ist ein Fit für $\eta = 0.4$ eingezeichnet.

6. DER EINFLUSS VON STRAHLENSCHÄDEN AUF DIE γ -WINKELVERTEILUNG IN IONENKRISTALLEN

Die Untersuchung von Strahlenschäden in Festkörpern und ihr Einfluß auf die Messung der gestörten γ -Winkelverteilung nach Kernreaktionen mit geladenen Teilchen wurde in den letzten Jahren sehr intensiv betrieben; die untersuchten Systeme waren jedoch fast ausschließlich Metalle. Wengleich auch viele Mechanismen der Strahlenschadenerzeugung in Metallen vollkommen analog auf Nichtmetalle übertragen werden können, existiert in Ionenkristallen eine Reihe von elektronischen Defekten, die für diese Klasse von Festkörpern spezifisch sind und mit nichtnuklearen Methoden teilweise sehr gut untersucht worden sind (CraS 72). Im folgenden sollen am Beispiel der γ -Winkelverteilung am ^{19}F in verschiedenen Fluoriden die möglichen Defekte diskutiert und ihr Einfluß auf die Winkelverteilung untersucht werden.

Die Ergebnisse der Winkelverteilungsmessungen (TDPAD) an Fluorverbindungen stehen im wesentlichen in Einklang mit NQR- und NMR-Daten in anderen Halogeniden:

- (i) In Verbindungen, die nicht kubisch kristallisieren, findet man ein deutliches Quadrupolpattern in den Modulationsspektren, was auf einen hinreichend einheitlichen EFG am Fluorkernort hindeutet. Die Symmetrie des EFG ist darüberhinaus im wesentlichen durch die Symmetrie des Punktgitters gegeben (CohR 57), (AckD 74), (RicW 68), (BerR 77).
- (ii) Kovalent gebundene Fluoratome besitzen einen EFG am Kernort, der nach Größe und Symmetrie mit dem nach der Theorie von Townes und Dailey (TowD 49) berechneten übereinstimmt (Dash 58), (Luc 69).
- (iii) In kubisch kristallisierenden Fluoriden und dissoziierten Flüssigkeiten erfährt der größte Teil der Sondenkerne keine Quadrupolwechselwirkung. Bei nicht zu hohen Temperaturen (CaF_2 : $T = 1050 \text{ K}$) bleibt das Kernalignment währen der ganzen Meßzeit ($\approx 0.5 \mu\text{sec}$), in Einklang mit der Annahme eines starren Gitters, konstant (Dich 70, (BarT 71)).

Die Äquivalenz der Ergebnisse von NMR bzw. NQR auf der einen, und der gestörten Winkelverteilung auf der anderen Seite, ist jedoch nur schwer zu verstehen, wenn man den Mechanismus des Sondenkerneinbaus in das Gitter nach einer Kernreaktion näher betrachtet. Einige der in diesem Zusammenhang auftretenden Fragestellungen werden im folgenden aufgegriffen:

- (i) Wie wird durch den "thermal spike", d.h. durch die große lokale Energiefreisetzung beim Abbremsen eines schnellen Ions im Festkörper die "Temperatur" am Sondenkernort beeinflusst? Eng damit verknüpft ist die Frage nach lokalen Umkristallisationsprozessen in thermisch instabilen Kristallstrukturen (z.B. in Mischkristallen).
- (ii) Am Ende der Bahn des angeregten Sondenkerns verliert dieser durch einen Stoßprozeß mit einem Gitteratom seine restliche kinetische Energie (Größenordnung 1 eV) und wird ca. 10^{-13} sec nach der Kernreaktion im Gitter eingebaut. Dabei ist für die Winkelverteilungsmessung von größtem Interesse, ob der Einbau auf einen regulären oder einen Zwischengitterplatz erfolgt. Außerdem stellt sich die Frage, inwieweit Gitterdefekte in unmittelbarer Nähe des Sondenkerns durch diesen selbst erzeugt werden.
- (iii) Durch den auf den Kristall auftretenden Ionenstrahl wird ein integraler Strahlenschaden bis hin zur Reichweite der Teilchen erzeugt, der z.B. bei Protonenbeschuß mit einer positiven Aufladung verbunden ist. Die Frage über welchen Mechanismus und in welcher Zeit solche elektronischen Defekte des Gitters ausheilen ist eng verknüpft mit dem sukzessiven Auffüllen der Fluoratomhülle während des Abbremsprozesses.

6.1. Abbremsung schneller Ionen in Festkörpern

Die Methode der gestörten Winkelverteilung nach Kernreaktionen lebt davon, daß die in einer Kernreaktion erzeugten Sondenkerne auf äquivalente Gitterplätze eingebaut werden. Dabei können sich die durch das Projektil oder durch den Sondenkern erzeugten Strahlenschäden in der Nähe der Einbauposition derart drastisch auswirken, daß keine anisotrope Winkelverteilung, und mithin keine Wechselwirkung mehr beobachtbar ist (Loe 75), (SchH 78).

In echten Metallen bestehen diese Strahlenschäden ausschließlich aus atomaren Defekten, z.B. Leerstellen, Zwischengitteratomen oder Cluster derselben. Diese Defekte sind dadurch charakterisiert, daß die Anordnung der Atome im Festkörper lokal stark vom idealisierten Punktgitter abweicht. Die Erzeugung dieser Gitterdefekte geschieht vorwiegend am Ende der Bahn eines Ions im Festkörper über den Mechanismus des Ersetzungsstoßes (Cha 65). Der Einfluß der ionischen Punktdefekte auf die χ -Winkelverteilung wird in Abschnitt 6.2. näher untersucht.

Eine Besonderheit der Nichtmetalle ist das Auftreten elektronischer Defekte. Diese einfachsten Strahlenschäden entstehen durch den Einfang eines Elektrons oder eines Loches durch ein Ion auf einem regulären Gitterplatz (oft handelt es sich dabei um Fremdionen, die in mehreren Valenzen vorkommen (SonS 72)); das Punktgitter ist in diesem Fall, abgesehen von Verzerrungen durch die zusätzliche Ladung, völlig intakt. In Halogeniden ist die Bindungsenergie zwischen einem regulären X^- -Halogenion und einem Defekt-Halogenatom X auf einem regulären Gitterplatz so groß, daß es zur Ausbildung eines Molekülions $[X_2^-]$ ("self-trapped hole") kommt, wodurch der Abstand zwischen den beiden Fluorkernen etwas verkleinert wird (CasK 57).

Die elektronischen Defekte werden in einem Schlauch um die Bahn eines schnellen Ions während des elektronischen Abbremsprozesses in großer Zahl erzeugt. Das gilt gleichermaßen für das Projektil wie für den Sondenkern, wobei das Projektil den Kristall integral schädigt, und der Sondenkern aus dieser Betrachtung nur deshalb nicht ausgeklammert werden kann, weil er einmal den elektronischen Strahlenschaden am Ende

seiner Bahn selbst erzeugen kann (sondeninduzierter Strahlenschaden), und weil zum anderen die Methode der gestörten Winkelverteilung im wesentlichen nur sensitiv auf die Umgebung des eingebauten Sondenkernes ist. Damit werden die mit nuklearen Methoden gewonnenen Informationen über Strahlenschäden nur bedingt mit den Ergebnissen klassischer Messungen vergleichbar, die nur eine integrale Aussage über die gesamte Probe zulassen.

Die Abbremsung eines schnellen Ions in einem Festkörper geschieht zunächst durch Streuung an den Kristallelektronen, wobei das Ion im Mittel pro Stoßprozeß die (mittlere) Anregungsenergie I der Kristallelektronen verliert. Der Energieverlust pro Weg läßt sich durch die Bethe-Formel beschreiben (Bet 30), die im nichtrelativistischen Fall folgende Form hat:

$$dE/dx = (4 e^2 z^2 N_0 Z / m v^2) \log(2 m v^2 / I) \quad (6.1.)$$

e und m sind Elektronenladung und -masse, z und v die Ladung und die Geschwindigkeit des Projektils, N_0 die Atomdichte des Kristalls und Z die Zahl der Elektronen pro Kristallion. Die Formel 6.1. findet man z.B. bei Northcliff und Schilling (NorS 70) tabelliert.

Schnelle Neutronen oder neutrale Atome werden, da sie ungeladen sind nicht an den Kristallelektronen gestreut; schlägt jedoch ein solches Teilchen ein Kristallion durch einen elastischen Stoßprozeß aus seiner Gitterposition, so erzeugt das gestoßene Ion elektronische Anregungen im Kristall.

Hat die kinetische Energie des abzubremsenden Ions eine untere Grenze T_k erreicht, so werden die Ionen im wesentlichen durch elastische Stöße mit Gitterionen abgebremst. Ist der bei einem Stoß ("hard sphere collision") des Ions auf ein Gitterion übertragene Energiebetrag größer als die Verlagerungsenergie T_d , so verläßt das angestoßene Ion seinen Gitterplatz. Die Zahl der auf diese Art erzeugten Verlagerungen pro Projektil ergibt sich etwa zu (KinP 55)

$$N = T_k / 2 T_d \quad (6.2.)$$

Bei einem solchen Verlagerungsstoß muß ein Gitterion den Sattelpunkt zwischen seinen nächsten Nachbarn überwinden, was in polaren Kristallen eine Energie von größenordnungsmäßig 30 eV erfordert. Wenn das Primärion weniger als die Verlagerungsenergie T_d an ein Gitterion überträgt, wird kein ionischer Strahlenschaden erzeugt.

Am Ende der Bahn, die eine scharf definierte Reichweite hat, erleidet das abzubremsende Ion einen vergleichsweise großen Energieverlust. Dies hat bei Kernreaktionen in - gegenüber der Reichweite der Primärteilchen - dicken Targets zur Folge, daß eine Schicht mit hoher Primärteilchenkonzentration im Festkörper entsteht. Guermazi et al. (GueT 78) haben bei Beschuß von TiO_2 mit 28 MeV Deuteronen gefunden, daß die Deuteronen am Ende ihrer Bahn Titanionen chemisch reduzieren können, was zu einer scharf begrenzten charakteristischen Absorption des Kristalls durch Ti^{3+} -Ionen führt.

Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten werden die Sondenkerne über die $^{19}F(p,p')^{19}F^*$ -Reaktion mit $E_p = 5.0$ MeV erzeugt. Bei einem zentralen inelastischen Stoß eines Protons mit einem Fluorion, der zu einer Anregung des 197 keV-Niveaus führt, kann maximal eine Energie von $T_m = 750$ keV auf den Sondenkern als Rückstoß übertragen werden. Das Fluorion wird dabei nach einer groben Abschätzung (Tho 69) bis auf eine kinetische Energie von etwa 20 keV vorwiegend elektronisch abgebremst.

Die beschriebenen Abbremsprozesse sind prinzipiell auch in Flüssigkeiten vorhanden; die Verlagerungsenergie liegt jedoch wesentlich niedriger als bei Festkörpern in der Größenordnung einiger eV. Außerdem wird die durch die Verlagerung gestörte Nahordnung in der Flüssigkeit innerhalb etwa 10^{-12} sec wieder hergestellt, so daß man während der Lebensdauer des 197 keV-Niveaus in wäßrigen Fluoridlösungen keinerlei zeitabhängige Wechselwirkung beobachten kann (Maa 77). Der bedeutenste Strahlenschaden, den energiereiche Ionen in Flüssigkeiten verursachen können, ist jedoch die Radiolyse der Flüssigkeit, d.h. die Zersetzung

der Moleküle infolge von elektronischen- oder Stoßprozessen (RexW 65). In stark polaren Flüssigkeiten wie z.B. einer wäßrigen Lösung von Fluorwasserstoff ist das Fluorion nach der Abbremsung von einer Hydrathülle umgeben, die weitgehend alle Störungen der weiteren Umgebung vom angeregten Sondenkern abschirmt. In diesem Fall spielen auch Radiolyseeffekte nur eine untergeordnete Rolle (Maa 77). Man kann daher annehmen, daß die Umgebung eines angeregten Fluor-Sondenkernes in einer polaren, wäßrigen Lösung weitgehend feldfrei ist, und das gemessene Alignment $A_{22}(0)$ mit dem durch die Kernreaktion erzeugten identisch ist.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Methode der gestörten γ -Winkelverteilung nach Kernreaktionen wegen des bei der Reaktion entstehenden Rückstoßes und des Einbaus in das Gitter nur auf einfachste Systeme (z.B. Metalle oder Ionenkristalle mit nur jeweils einem Typ von Anionen- bzw. Kationenplätzen) anwendbar ist, während mit der Methode des Mößbauereffektes oder der gestörten Winkelkorrelation am radioaktiven Präparat auch komplizierte chemische Verbindungen untersucht werden können (MalM 78), (BauJ 78).

6.2. Diskussion der Ergebnisse

6.2.1. Abhängigkeit der Amplitude $A_{22}(0)$ vom Targetmaterial

Die Messungen der gestörten χ -Winkelverteilung am ^{19}F bei $E_p = 5.0$ MeV ergaben eine Abhängigkeit der Amplitude vom verwendeten Target. Die maximale Amplitude wurde in einer 40%igen wäßrigen HF-Lösung gefunden; in einer wäßrigen BeF_2 -Lösung ergab sich ein nur geringfügig kleinerer Wert (Tabelle 5.7.). Die auf den Anregungszeitpunkt extrapolierten Amplituden in den Ionenkristallen LiF , NaF , CaF_2 und BaF_2 stimmen im Rahmen der Meßfehler überein und hängen - wie im Fall von CaF_2 gezeigt - in einem weiten Bereich nicht von der Temperatur ab (Tabelle 5.6.).

Dagegen sind in den kovalenten Fluoriden PTFE und SF_6 die Amplituden, die zu einer mehr oder weniger scharfen Quadrupolfrequenz beitragen wesentlich kleiner.

Eine ähnliche Abhängigkeit der Amplitude hatten bereits Sugimoto (SugM 64) und Bleck (Ble 67) bei TDPAD-Messungen am gleichen isomeren Zustand nach einer (p,p') -Reaktion mit 1.4 MeV bzw. 5.9 MeV Protonen gefunden.

Da bei der Energie von 1.4 MeV praktisch alle Anregungen des 197 keV-Niveaus über zwei Resonanzen im Wirkungsquerschnitt ($E=1.35$ und 1.37 MeV) mit bekannten Parametern verlaufen, ist man in der Lage, das von der Kernreaktion erzeugte Alignment zu berechnen. Die experimentell gefundenen Anfangsamplituden betrugen bei polykristallinem KF bei Raumtemperatur 60%, bei ClF (77 K) 12.5% und bei PTFE 28% des theoretischen Wertes.

Bei Protonenenergien von 5.0 bzw. 5.9 MeV ist die Bestimmung des theoretischen $A_{22}(0)$ -Wertes nicht möglich; aus den in Abschnitt 6.1. erwähnten Gründen kann man jedoch annehmen, daß das experimentell in wäßrigen Fluoridlösungen, d.h. am hydratisierten F^- -Ion (Maa 77) gemessene Alignment mit dem durch die Kernreaktion erzeugten identisch ist.

Unter dieser Annahme ergeben sich folgende Werte für die Reduktion des maximalen Alignments bei 5.0 MeV:

Ionenkristalle: $A_{22}^{\text{exp.}} \approx 0.8 A_{22}^{\text{max}}$

(NaF , LiF , CaF_2 , BaF_2)

kovalent gebundene Fluoride:

PTFE $A_{22}^{\text{exp.}} \approx 0.26 A_{22}^{\text{max}}$

SF₆

$$A_{22}^{\text{exp.}} \approx 0.18 A_{22}^{\text{max}}$$

Bleck fand bei 5.9 MeV Protonenenergie bei CaF₂ eine Amplitude von 11.3% (13.4% diese Arbeit), bei einem Gemisch von gasförmigem SF₆ mit Methan 2% (3.2% diese Arbeit) und bei einer wäßrigen KF-Lösung als Target eine Amplitude von 11.2%. Alle Messungen wurden bei einem Magnetfeld von 2.4 Tesla durchgeführt und die Ergebnisse sind bis auf den Wert in der Flüssigkeit mit den Ergebnissen dieser Arbeit bei einem Magnetfeld von 2.11 Tesla qualitativ in Übereinstimmung. Bei der Messung der TDPAD in der wäßrigen Lösung durch Bleck war nicht sichergestellt, daß der Protonenstrahl nicht in einem Targetbereich mit eingedampfter Lösung gestoppt wurde. Diese Unsicherheit war bei dem in dieser Arbeit verwendeten Flüssigtarget, bei dem die Targetflüssigkeit durch Zentrifugalkräfte an der Innenseite einer rotierenden zylindrischen Glastrommel haftete, ausgeschaltet (Eine ausführliche Beschreibung des Targets ist in Nucl. Inst. veröffentlicht (KreM 77)).

Die Reduktion der Amplituden in den kovalenten Fluoriden kann man verstehen, wenn man betrachtet, wieviele nichtäquivalente Fluorplätze in komplizierten Molekülen existieren. In einem idealen PTFE-Kettenmolekül sind zwar alle Fluorplätze äquivalent; bei der Bestrahlung zerfallen jedoch die Ketten sehr leicht in kleinere Bruchstücke (RexW 65), in denen es dann unterschiedliche Fluorplätze gibt. Bei SF₆ liegt der Fall ähnlich kompliziert, da hier durch den Aufbruch von Bindungen Moleküle der Zusammensetzung SF₄ entstehen können (Chr 69).

Eine mögliche Ursache des unterschiedlichen Amplitudenverhaltens in Ionenkristallen und Flüssigkeiten sind Strahlenschäden und Gitterdefekte in Festkörpern

(i) die am Ort des Sondenkernes während der ganzen Beobachtungszeit statische elektromagnetische Felder erzeugen, die - im Vergleich zur reziproken Zeitauflösung des Experiments - hohe Wechselwirkungsfrequenzen erzeugen, oder/und

(ii) die mit hoher Sprungfrequenz (im Vergleich zum reziproken Beobachtungszeitraum) statistisch fluktuierende Felder am Probenkernort erzeugen, und somit zu einer Relaxation des Kernalignments führen.

Im Fall des CaF_2 kann der bei den magnetischen TDPAD-Experimenten gefundene Amplitudendefekt im wesentlichen auf die Quadrupolwechselwirkung eines Teils der ^{19}F -Kerne mit einer Kopplungskonstante von etwa 25 MHz zurückgeführt werden. Bei Raumtemperatur ist die Breite der Frequenzverteilung so groß, daß die Winkelverteilung nach etwa 100 nsec zeitlich konstant ist (Es muß hier noch angemerkt werden, daß aus den CaF_2 -Messungen bei Raumtemperatur (ohne Magnetfeld) nicht zweifelsfrei geschlossen werden kann, daß die Wechselwirkung rein statischer Natur ist; das Vorliegen einer statistischen Störung würde jedoch an der Diskussion des Amplitudenverhaltens wenig ändern).

Es ist jedoch in diesem Bild schwer zu verstehen, daß in allen untersuchten Alkali- und Erdalkalifluoriden der gleiche Anteil der Kerne eine ähnlich starke Quadrupolwechselwirkung wie in CaF_2 erfahren soll.

Farbzentren (F-Zentren), die in allen Kristallen bei der Bestrahlung mit hoher Konzentration erzeugt werden (erkennbar an der charakteristischen Verfärbung der Kristalle, vgl. Abb. 5.17.) führen in der nächsten Nachbarschaft des Sondenkernes zu einer magnetischen Wechselwirkung mit einer Larmorfrequenz von größenordnungsmäßig 100 MHz für den $^{19}\text{F}(5/2^+)$ -Zustand (gemessen mit ENDOR am ^{19}F g.s. in MgF_2 (UnrN 71)). Da am Ende der Bahn eines angeregten Sondenkernes in dessen unmittelbarer Nähe jedoch ein zusätzliches Atom im Gitter eingebaut werden muß, erscheint es unwahrscheinlich, daß in diesem Bereich des Kristalls zusätzliche F-Zentren, d.h. ionische Leerstellen auftreten.

Ein weiterer Effekt der zu einer Abnahme der Amplitude in dicken Targets führen kann, ist das Winkelstragging des Primärstrahles. Beim ^{19}F verläuft ein Großteil der Anregungen des 197 keV-Niveaus auch bei höheren Protonenenergien über die Resonanzen bei 1.35 und 1.37 MeV; d.h. die Protonen werden mit großer Wahrscheinlichkeit erst im Festkörper abgebremst, ehe sie eine Anregung des Sondenkernes bewirken. Die mittlere Winkelstreuung beträgt für die Abbremsung von 5 MeV Protonen auf 1.4 MeV in CaF_2 etwa 20° (Öffnungswinkel, (Mar 68)), was bei einer χ -Winkelverteilung mit dominierendem P_2 -Term Abschwächungen der Amplitude von etwa 5% bewirkt.

Zur weiteren Klärung des Amplitudenverhaltens sind Messungen der magnetischen Hyperfeinwechselwirkung an kubischen Fluoriden bis hin zum Schmelzpunkt der Substanz in Vorbereitung.

6.2.2. Der EFG in CaF_2 und $\text{CaF}_2/\text{MeF}_3$ -Mischkristallen

Wie schon in Abschnitt 6.1. erwähnt, wird die Messung der gestörten χ -Winkelverteilung in Festkörpern, insbesondere in Nichtmetallen dadurch erschwert, daß der für die Methode notwendige Strahl von hochenergetischen geladenen Teilchen, sowie das Sondenatom selbst im zu untersuchenden Material Strahlenschäden erzeugen. Vielfach - insbesondere bei Vorliegen eines Gitterfeldgradienten - ist der Einfluß der Defekte aus den Spektren nicht zu isolieren, da der Defekt-EFG nur einen kleinen Anteil des Kernensembles beeinflusst und nicht selten stark verteilt ist (Wit 78). Die Untersuchung von Defekten bleibt aus diesen Gründen meist auf Systeme beschränkt, deren Gittersymmetrie einen verschwindenden EFG am Probenkernort fordert. Bei den Fluoriden kommen hierfür kubische Alkali- und Erdalkalifluoride in Betracht: jedoch zeigte sich, daß Strahlenschäden weitaus weniger effektiv in den meisten Alkalifluoriden als in den Erdalkalifluoriden erzeugt werden können (BeaH 69)

In dieser Arbeit wurde versucht, die durch die TDPAD-Methode bedingte Gitterschädigung in CaF_2 näher zu untersuchen. In einigen anderen kubischen Fluoriden konnten aufgrund der durchgeführten Experimente nur pauschale Aussagen über das Kernalignment gemacht werden (vgl. Abschnitt 6.2.1.).

Kalziumfluorid ist ein gebräuchliches Material für Defektuntersuchungen, wobei eine große Anzahl von thermisch-, verunreinigungs- und strahlungsbedingten Defekten untersucht worden ist (Hay 74). Die Ergebnisse dieser nichtnuklearen Untersuchungen sind mit denen dieser Arbeit wegen der Besonderheit der Defektproduktion durch den Sondenkern nur bedingt vergleichbar. Elektrische Feldgradienten können mit nichtnuklearen Methoden ohnehin nicht gemessen werden.

Die erste Messung eines Defekt-EFG in CaF_2 gelang Stöckmann und Mitarbeitern mit der Methode der Kernresonanz an β -instabilen ^{20}F -Kernen nach Einfang polarisierter Neutronen (StöD 78). Sie fanden bei Temperaturen $< 80 \text{ K}$ eine scharfe Quadrupolfrequenz, die sie als den Einfluß eines F^- -Zwischengitterions deuteten. Der Zwischengitterplatz soll dabei durch den beim (n, χ) -Prozeß auftretenden Rückstoß des Sondenkernes

^{20}F besetzt werden.

Die Messungen in dieser Arbeit ergaben das Vorliegen zweier Quadrupolfrequenzen, wobei die eine mit der von Stöckmann et al. gefundenen (nach Normierung auf das ^{19}F -Quadrupolmoment) übereinstimmt.

Für die folgende Diskussion ist es nützlich die Fluoritstruktur kurz zu beschreiben. CaF_2 besteht aus einem einfach kubischen F^- -Gitter, wobei jeder zweite F^- -Würfel von einem Ca^{2+} -Ion besetzt ist (Abb. 6.2.)

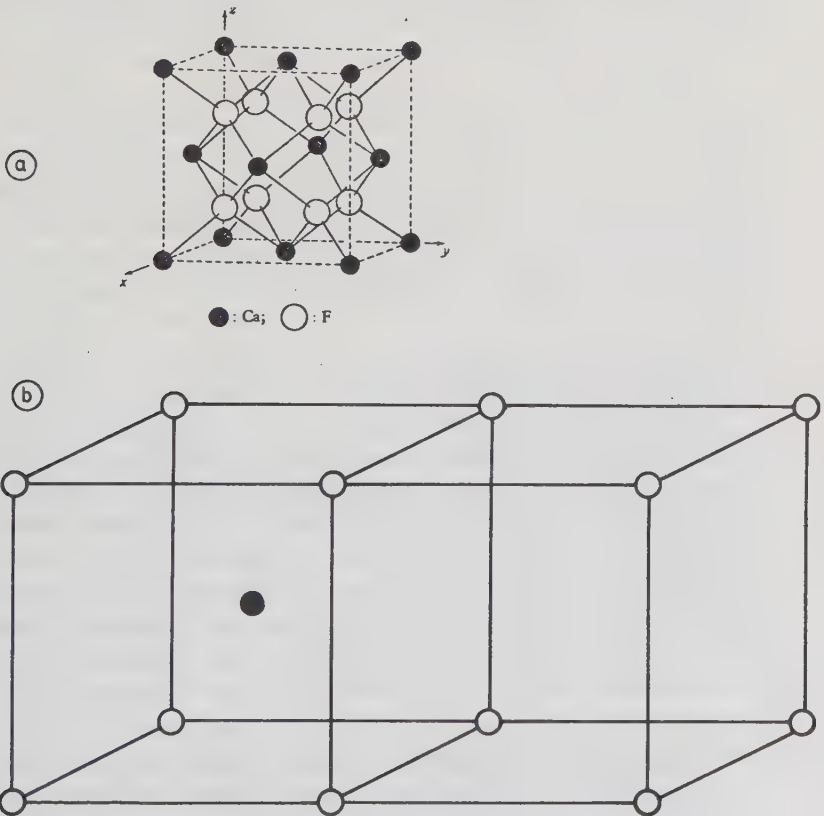


Abb. 6.2.: Kristallstruktur von CaF_2 :

a.) Die Ca^{2+} -Ionen besetzen die Ecken und Flächen-

mitte der kubischen Elementarzelle (schwarze Kugeln); das F^- -Untergitter (weiße Kugeln) ist einfach kubisch.

b.) Ausschnitt aus dem CaF_2 -Gitter. Die Kantenlänge des F^- -Würfels entspricht der halben Gitterkonstanten ($a = 5.46 \text{ \AA}$).

Der Mittelpunkt des leeren F^- -Würfels bietet sich aus geometrischen Gründen für die Bildung eines Zwischengitterplatzes an. Diese Annahme wird durch Potentialrechnungen (Hay 74), sowie durch die experimentellen Befunde bei CaF_2/MeF_3 -Mischkristallen gestützt (siehe unten).

Bei der Untersuchung von "reinem" CaF_2 (Qualität Suprapur[®] der Fa. Merck) bei 80 K wurden 2 Quadrupolfrequenzen $\nu_Q^I = 3.4 \text{ (2) MHz}$ und $\nu_Q^{II} = 25. \text{ (2) MHz}$ gefunden. Diese Daten können mit den Ergebnissen des β -NMR-Experiments am ^{20}F in CaF_2 verglichen werden (StöD 78). Die Autoren erhielten eine Quadrupolkopplungskonstante von $\nu_Q(^{20}F) = 2.0 \text{ (1) MHz}$, die, normiert auf den Wert des $^{19}F(5/2^+)$ -Quadrupolmomentes (StöA 74) einen Wert von $\nu_Q(^{19}F) = 3.4 \text{ (2) MHz}$ ergibt. Die Übereinstimmung ist überzeugend, und man darf annehmen, daß in beiden Experimenten die gleiche Defektart beobachtet wurde,

Die Deutung dieses zuerst von Stöckmann et al. in einem CaF_2 -Einkristall gefundenen Defekts scheint nicht endgültig gesichert zu sein: Es wird angenommen, daß es sich bei der Wechselwirkung um den Einfluß eines nächst benachbarten ^{19}F -Zwischengitterions handelt. Daß der Defekt einen EFG mit einer z-Achse in $[111]$ -Richtung besitzt, kann aus den Einkristall-experimenten sicher gefolgert werden; die Annahme, daß es sich dabei um einen nächsten Nachbarn handelt, wird jedoch nur durch eine Größenabschätzung des EFG mit dem Punktladungsmodell in einem kontinuierlichen Dielektrikum gestützt. Allein die Wahl des Sternheimerfaktors des F^- -Ions kommt der Anpassung eines freien Parameters gleich.

Ein scheinbarer Widerspruch zu den Ergebnissen von Stöckmann et al. ist die von den Autoren gemessene Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit: Bei Temperaturen über 80 K werden die Relaxationszeiten kleiner als 0.8 sec und somit mit der ^{20}F -NMR nicht mehr beobachtbar. Bei den TDPAD-Experimenten ist die Quadrupolfrequenz auch bei 300 K noch beob-

achtbar, d.h. die Relaxationszeit muß hier größer als etwa 2 μsec sein; die Extrapolation der von Stöckmann gefundenen Arrhenius-Beziehung zu hohen Temperaturen hin ergibt bei 300 K eine obere Grenze für die Relaxationszeit von 50 μsec , also keinen Widerspruch zu den Ergebnissen dieser Arbeit.

Die Deutung der nur bei Temperaturen unter 260 K hinreichend scharfen Quadrupolfrequenz (vgl. Tabelle 5.8.) von 25 - 28 MHz (je nach Art der Auswertung) bereitet aus verschiedenen Gründen große Schwierigkeiten:

- (i) Da die TDPAD-Messungen an Pulvertargets durchgeführt wurden, kann keine Aussage über die Orientierung des EFG gemacht werden.
- (ii) Der Bruchteil der Sondenkerne, der diesen EFG "sieht", ist klein und - dies konnte nur qualitativ festgestellt werden - abhängig von der Bestrahlungsdauer des Kristalls (zwischen 2 und 20%).
- (iii) Das Vorliegen einer Frequenzverteilung, die zur Reproduzierung der Daten bei 93 K notwendig ist, überdeckt den Einfluß von Relaxationsprozessen auf die Modulationsspektren, so daß Relaxationszeiten nur ganz grob abgeschätzt werden können (bei 276 K : $T_{\text{Rel}} \approx 50 \text{ nsec}$).

Der Defekt, der aufgrund einer vorläufigen Auswertung jetzt auch von Stöckmann gefunden worden ist (H.-J. Stöckmann, private Mitteilung 1978), konnte nicht identifiziert werden, jedoch sollen einige Aspekte diskutiert werden, die zur Klärung der Defektidentität beitragen können:

Wenn die von Stöckmann und Mitarbeitern (StöD 78) gemachte Annahme über den Defekt in CaF_2 , der zu der 3.4MHz-Quadrupolfrequenz am ^{19}F führt, richtig ist, kann es keinen weiteren Punktdefekt geben, der einen größeren EFG am Fluorkernort erzeugt. Bei dem beobachteten Defekt müßte es sich also um eine komplizierte Defektkonfiguration handeln, worauf auch der Asymmetrieparameter $\eta = 0.25$ (3) hindeutet.

Beaumont et al. (BeaH 70) fanden in CaF_2 -Kristallen, die 0.1 Mol% Thulium enthielten, daß paramagnetische Zentren (V_K -, V_H -Zentren) bei Temperaturen $\lesssim 175 \text{ K}$ ausheilen, jedoch zu etwa 90% in einer nicht-magnetischen Form auch noch bei Raumtemperatur existieren, was aus Absorptionsmessungen geschlossen werden kann. Auch diese Tatsache deutet auf die Bildung größerer Defektkomplexe aus paramagnetischen Defekten

hin. Inwieweit diese Ausheilprozesse von Verunreinigungen der Kristalle abhängen, vermögen die Autoren nicht zu sagen; jedoch fanden sie, daß die beobachteten Defekttypen und Zerfallseigenschaften von der Herkunft, und somit vom Grad der Verunreinigung der Kristalle abhängen.

Das in dieser Arbeit verwendete CaF_2 war in der Tat - verglichen mit den Proben von (BeaH 70)-stark verunreinigt. Die Konzentration von Sr war kleiner als 0.05%, die von Ba kleiner als 0.01%; Seltene Erden waren nicht ausgewiesen. Ein Argument für die Ursache des Defekt-EFG in den Kristallverunreinigungen ist auch die Tatsache, daß bei keinem der untersuchten $\text{CaF}_2/\text{MeF}_3$ -Mischkristalle diese hohe Quadrupolfrequenz beobachtet wurde.

Um einen experimentellen Zugang zu der hohen Quadrupolfrequenz in CaF_2 zu erhalten, wurde ein Defekttyp, nämlich der F^- -Zwischengitterplatz in hoher Konzentration im CaF_2 -Gitter durch Einbau von dreiwertigen Übergangsmetallionen realisiert.

Die CaF_2 -Struktur kann in hoher Konzentration F^- -Zwischengitterionen in den unbesetzten F^- -Würfeln (Abb. 6.2.) enthalten. Zum Ladungsausgleich müssen die regulären Ca^{2+} -Ionen sukzessive durch dreiwertige Ionen ersetzt werden. Da die Möglichkeit, daß zwei Substanzen Mischkristalle bilden können, in erster Linie durch geometrische und weniger durch chemische Faktoren bestimmt wird - das einzubauende Ion darf sich um nicht mehr als 15% im Radius vom Ca^{2+} -Ion unterscheiden (Eva 76) - kommen zur Mischkristallbildung praktisch nur Fluoride der Seltenen Erden in Betracht.

Erste Untersuchungen an $\text{CaF}_2/\text{PrF}_3$ -Mischkristallen, die im Institut für anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg durch Eindiffundieren hergestellt wurden (Tau 78), zeigten, daß die Modulationsspektren unter der Annahme gefittet werden konnten, daß mit zunehmender Konzentration (10 bzw. 20 Mol% PrF_3) der Anteil der ^{19}F -Sondenkerne, die einen einheitlichen EFG mit einer Kopplungskonstanten von 3.0 (2) MHz "sehen", größer wird. Der Rest der Kerne bleibt ungestört. Diese Frequenz ist wie die in CaF_2 gefundene mit der von Stöckmann et al. in Übereinstimmung. Da der Anteil dieser 3 MHz-Frequenz in den Modulationsspektren mit der Konzentration der F^- -Zwischengitterionen korreliert ist, kann als experimentell gesichert angesehen werden, daß diese Frequenz von einem F^- -

Zwischengitterion verursacht wird. Ob es sich bei der Wechselwirkung allerdings um einen nächst benachbarten Zwischengitterplatz, wie es von Stöckmann et al. angenommen wird, handelt, kann aufgrund dieser Messung nicht geklärt werden.

Für einige ausgezeichnete Gitterpositionen ist der nach dem Punktladungsmodell berechnete EFG-Tensor diagonalisiert worden (Tabelle 6.1.). Es treten teilweise EFG mit maximaler Asymmetrie auf; die absolute Größe ist jedoch in jedem Fall wesentlich kleiner als beobachtet. Bei Konzentrationen des dreiwertigen Fluorids ab 20% ist der Einfluß von benachbarten Defekten nicht mehr vernachlässigbar, zumal sich die Defekte - wie im System CaF_2/YF_3 gezeigt (CheF 71) - zu Clustern agglomerieren.

Tabelle 6.1.: Mit Hilfe des Punktladungsmodells berechnete EFG an regulären F^- -Gitterplätzen in $\text{CaF}_2/\text{MeF}_3$ -Mischkristallen.

Für den Sternheimerfaktor wurden die Werte $\chi_\infty = -22,5$ (Ste 63) bzw. $\chi_\infty = -14,6$ (Sen N 77), für $|Q| = 0.1$ barn gewählt.

Position des Sondenkerns	e^2qQ/h /MHz ($\chi_\infty = -22,5$)	e^2qQ/h /MHz ($\chi_\infty = -14,6$)	η
1	5.84	3.88	1.0
2	3.45	2.29	0.99
3	- 3.45	- 2.29	0.99
4	0.93	0.62	0.16
5	- 0.93	- 0.62	0.16
6	0.51	0.34	1.0
7	1.14	0.76	0.41
8	- 1.14	- 0.76	0.41

Zur Deutung der Ergebnisse der Messungen an den Mischkristallen wurde für die einfachste $\text{RE}^{3+}\text{-F}^-$ -Konfiguration eine Modellrechnung des EFG durchgeführt. In Abb.6.3. ist ein Ausschnitt aus dem CaF_2 -Gitter gezeigt, das ein RE^{3+} -Ion auf einem Ca^{2+} -Gitterplatz (entsprechend einer positiven Überschubladung) und ein F^- -Zwischengitterion in einem sonst leeren Würfel enthält (1 negative Überschubladung). Für die Berechnung des EFG an den regulären Gitterplätzen 1 - 8 sind daher nur die beiden einfachen Überschubladungen zu betrachten, da das reguläre Gitter keinen Beitrag liefert, wenn man von der in Wirklichkeit vorliegenden Gitterverzerrung und dem verkleinerten $\text{RE}^{3+}\text{-F}^-$ -Abstand absieht.

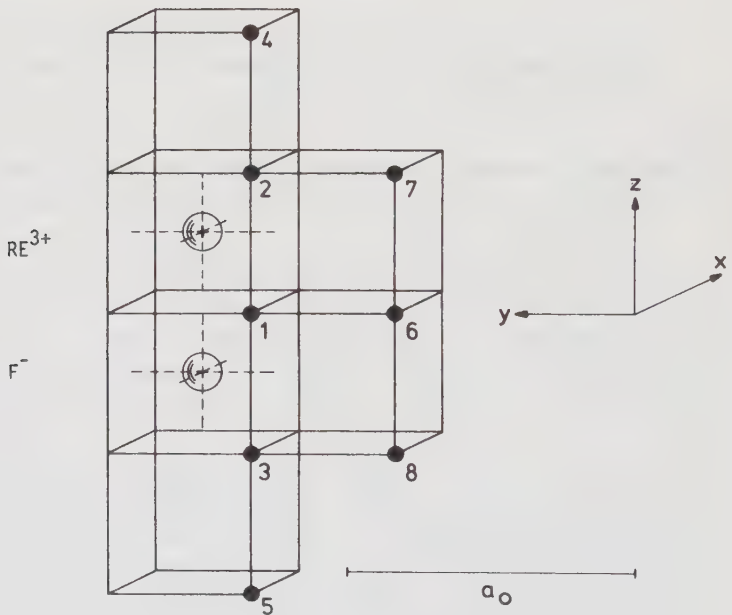


Abb. 6.3.: Modell einer Defektstruktur in einem CaF_2 -Kristall, der mit einem 3-wertigen Fluorid dotiert ist. Die Ziffern an den regulären Gitterplätzen beziehen sich auf Tabelle 6.1.

Mischkristalle von CaF_2 mit VF_3 (das V^{3+} -Ion hat einen um 25 % kleineren Radius als das Ca^{2+} -Ion) wurden durch schnelles Abkühlen der Schmelze (nach CheF 71, vgl. Abschnitt 5.1.2.) selbst hergestellt. Nach dieser unsanften thermischen Prozedur fanden sich bei allen VF_3 -Konzentrationen (1.94, 3.94, 18.68 und 37.55 Mol% VF_3) Lorentz-förmige Frequenzverteilungen um die Frequenz 0 mit einer Halbwertsbreite von etwa 1 MHz. Zusätzlich traten bei den beiden Targets mit den höchsten VF_3 -Konzentrationen eine Quadrupolfrequenz von 13 MHz auf, die einen Asymmetrieparameter von $\eta = 0.4$ bei 37.55 Mol% VF_3 besaß (vgl. Tabelle 5.9.) Möglicherweise rührt diese Frequenz von einer nichtkubischen CaF_2 - VF_3 -Mischphase her (Cre 69), die beim schnellen Abkühlen aus der Schmelze auskristallisieren kann (vgl. Abb. 5.22.).

Die Frequenzverteilung um die Frequenz 0 kann mit dem Punktladungsmodell qualitativ erklärt werden.

Läßt man Gitterverzerrungen in der Nähe des Zwischengitterions außer Betracht, so erhält man axialsymmetrische EFG, deren Größe mit der dritten Potenz des Abstandes abnimmt. Das Ergebnis einer solchen Rechnung für eine geringe Defektkonzentration (1 Zwischengitterion auf 400 reguläre F^- -Gitterplätze) ist in Abb. 6.4. gezeigt. Die Ordinate gibt die Wahrscheinlichkeit an, einen bestimmten EFG in einer 125kHz breiten Klasse zu finden. Die ^{19}F -Kopplungskonstanten wurden mit $\chi_\infty = -22.5$ (Ste 63) und $Q = 0.10\text{barn}$ (Ajz 78) berechnet.

Abgesehen von den zwei scharfen Frequenzen bei $|e^2qQ/h| = 12.3\text{ MHz}$ und 1.8 MHz , die man für die nächsten und übernächsten Nachbarn des Zwischengitterions erhält, läßt sich das Histogramm näherungsweise durch eine Verteilung der EFG um die Frequenz 0 beschreiben.

Bei einer noch größeren Verdünnung von F^- -Zwischengitterionen "spitzt" sich die Verteilung der Frequenzen zu $\gamma_Q = 0$ hin zu.

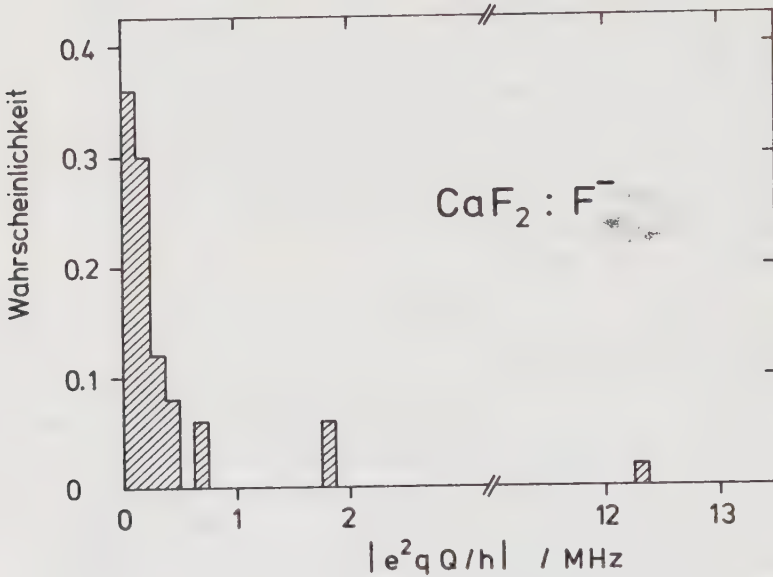


Abb. 6.4.: Nach dem Punktladungsmodell berechnete Wahrscheinlichkeitsverteilung der EFG an 400 regulären Gitterplätzen in einer CaF₂-Kugel mit einem F⁻-Zwischengitterion im Mittelpunkt.

Qualitativ das gleich Ergebnis erhält man, wenn man die Polarisation des Gitters mit berücksichtigt (CohR 57); dieser Effekt führt zu einer Abschwächung des EFG und sollte nur dann einen Beitrag liefern, wenn Defekt und Sondenkern nicht nächste Nachbarn sind. Ebenso ist die Wahl des Sternheimerfaktors mit -22.5 ziemlich willkürlich.

Abschließend muß man bemerken, daß die Untersuchung von Strahlenschäden in pulverförmigem CaF₂ mit der Methode der gestörten γ -Winkelverteilung

lung nicht zur vollständigen Klärung der Defektsituation in der Nähe des Sondenkernes führte. Der eine Grund ist, daß die EFG, die von Defekten am F^- -Kernort erzeugt werden nicht absolut berechnet werden können, zum anderen gibt die γ -Winkelverteilung in Pulvertargets keinen Aufschluß über die Orientierung des Defekt-EFG im Kristall. Zum dritten ist die Targettemperatur im Strahlfleck bei nicht zu hohen Temperaturen (≤ 700 K) wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Isolators nur sehr schwer zu bestimmen, was die Messung der Aktivierungsenergie des Defektes sehr erschwert.

Es darf jedoch als experimentell erwiesen betrachtet werden, daß der Defekt, der in CaF_2 einen EFG mit einer Quadrupolkopplungskonstanten von etwa 3 MHz erzeugt, von F^- -Zwischengitterionen hervorgerufen wird, da der Bruchteil der Fluorkerne, der diesen EFG erfährt, mit der Besetzung von Zwischengitterplätzen in CaF_2/PrF_3 -Mischkristallen zunimmt.

7. DER EINFLUSS DER KOVALENTEN BINDUNG AUF DEN EFG IN FLUORIDEN

Während der ionische Anteil des elektrischen Feldgradienten in Festkörpern wegen der Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Sternheimerfaktoren (vgl. Abschnitt 3.1.) nur sehr unzuverlässig berechnet werden kann, sind die atomaren Feldgradienten - hervorgerufen durch die eigene Elektronenhülle - gut bekannt (vgl. Tabelle 3.1.).

Auch in kovalent gebundenen zweiatomigen Molekülen läßt sich der von der Bindung herrührende EFG z.B. nach den theoretischen Vorstellungen von Townes und Dailey (TowD 49), Pauling (Pau 64) und Gordy (Gor 53) bestimmen. Im Festkörper, wo von einem Atom mehr als eine Bindung ausgeht, ist der EFG näherungsweise nach dem "bond-switching model" von Das und Hahn (DasH 58) zu berechnen. Dabei wird von den Vorstellungen ausgegangen, daß die nichtkugelsymmetrische Elektronenverteilung durch eine einzige Bindung zwischen dem Sondenatom und seinen nächsten Nachbarn approximiert werden kann, wobei die "Verweilzeiten" der Bindung zu den Liganden mit wachsendem Abstand kleiner werden.

7.1. Der EFG in kovalenten Fluorverbindungen

Im Folgenden wird der EFG am Fluorkernort in solchen Substanzen betrachtet, in denen das Fluoratom nur einen Bindungspartner besitzt (PTFE, SF_6), oder die Bindung zu zwei gleichweit entfernten Partnern (nahezu) gestreckt ist (dieser Fall liegt z.B. in BeF_2 vor).

Mit den theoretischen Vorstellungen von Townes und Dailey lassen sich bei den nichtkubischen Fluoriden die Daten von BeF_2 , PTFE und SF_6 erklären. (Es sei hier angemerkt, daß das Quadrupolmoment des $^{19}\text{F}(5/2^+)$ -Zustandes aus einer TDPAD-Messung in festem ClF von Sugimoto et al. zu $Q = 0.11$ barn bestimmt wurde (SugM 64). In dieser Arbeit wird jedoch der bei (Ajz 78) angegebene Wert von $Q = 0.10$ barn benutzt; deshalb weicht der von Sugimoto gemessene Wert der Kopplungskonstanten etwas von der Townes und Dailey-Rechnung ab). In Tabelle 6.1. sind die berechneten Quadrupolkopplungs-

konstanten aus Tabelle 3.3. den experimentellen Werten gegenübergestellt.

Tabelle 6.1.: Vergleich von experimentellen und nach der Townes und Dailey-Theorie berechneten Quadrupolkopplungskonstanten ($^{19}\text{F}(5/2^+)$).

Target	$ e^2qQ/\hbar $ / MHz		Referenz
	theor.	exp.	
BeF_2	24.6	21.8 (3)	diese Arbeit (298 K)
	15.9* ($\eta = 0$)	21.0 (2) ($\eta = 0.27$ (3)) 22.3 (3)	diese Arbeit (80 K) (RicW 68)
PTFE (CF_2) _n	63.0	58.9 ($\eta = 0$)	diese Arbeit
	53.5* ($\eta = 0.71$)	60.0	(SugM 64)
SF_6	63.0	66.3 (25) ($\eta = 0$)	diese Arbeit

* Diese Werte wurden aus EFG-Rechnungen mit Hartree-Fock-Wellenfunktionen in den dreiatomigen Molekülen BeF_2 und CF_2 gewonnen (RotS 73).

In Abb. 6.1. ist der Zusammenhang zwischen dem Townes und Dailey-Modell (durchgezogene Linie) und den Meßwerten dargestellt. Der hypothetische Wert für F_2 , in den nur das Quadrupolmoment und der Barnes und Smith-Wert (BarS 54) für den atomaren EFG im Fluormolekül eingeht, liegt auf der Geraden bei einem Wert von 123.5 MHz.

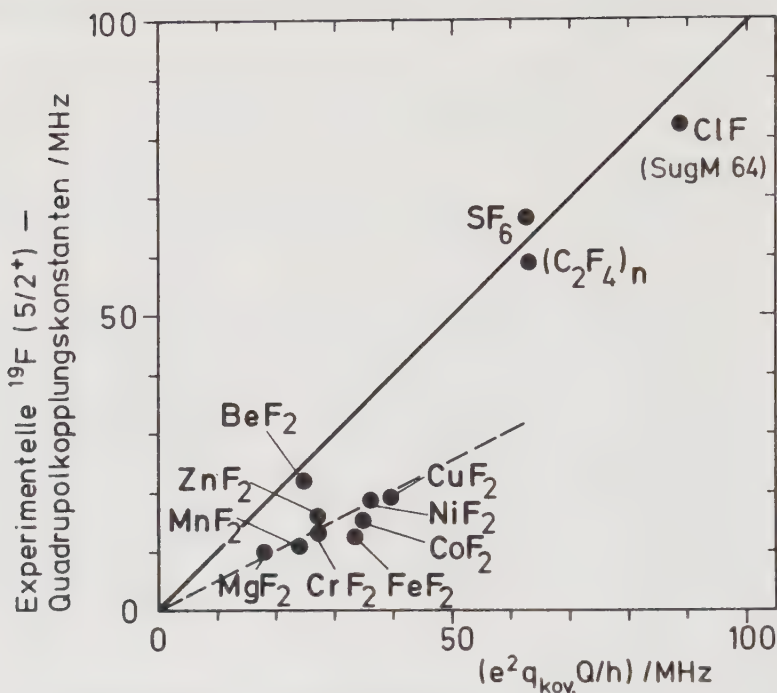


Abb. 6.1.: Vergleich zwischen der Townes und Dailey-Theorie und den experimentellen Quadrupolkopplungskonstanten in kovalenten Fluoriden.

Mit eingezeichnet sind die zweiwertigen Fluoride der Übergangsmetalle. Die gestrichelte Kurve ist nach (BerR 77) unter Verwendung von Gleichung (3.8) und (3.9) berechnet.

Die Übereinstimmung zwischen der Rechnung und den Messungen an BeF_2 , $(\text{CF}_2)_n$, SF_6 und ClF ist bemerkenswert gut.

Für die dreiatomigen Moleküle BeF_2 und CF_2 sind verschiedene Moleküldaten - u.a. der EFG am Fluorkernort - mit Hilfe von Hartree-Fock-Wellen-

funktionen berechnet worden (RotS 73). Da sich bei diesen Molekülen die interatomaren Abstände beim Einbau in einen Festkörper wenig ändern, sollten die gemessenen EFG im Festkörper in etwa mit den berechneten Werten des freien Moleküls übereinstimmen, was auch annähernd erfüllt ist (Tabelle 6.1.). Der Asymmetrieparameter $\eta = 0.27(3)$, den möglicherweise der EFG in BeF_2 bei 80 K besitzt, läßt sich durch eine abgewinkelte Be-F-Be-Bindung erklären (Luc 69).

Für das Vorliegen einer BeF_2 -Modifikation mit $\eta \neq 0$ spricht auch die Röntgenstrukturanalyse des Targets. Die experimentell gefundenen Gitterkonstanten lassen den Schluß zu, daß ein Gemisch von zwei hexagonalen Modifikationen des BeF_2 vorliegt. Die Modifikationen, die strukturell ähnlich dem α - bzw. β -Quarz sind und bei $T = 220^\circ\text{C}$ ineinander übergehen, haben nach (PieW 73) folgende Gitterkonstanten:

BeF_2 IV ($T < 220^\circ\text{C}$) $a = 4.72 \text{ \AA}$, $c = 5.18 \text{ \AA}$

BeF_2 III ($T > 220^\circ\text{C}$) $a = 4.74 \text{ \AA}$, $c = 5.24 \text{ \AA}$.

Die Messungen von Richter et al. (RicW 68) an BeF_2 bei Raumtemperatur ergaben $\eta = 0$. Zur Erklärung wurde die β -Cristobilat-Modifikation des BeF_2 ($a = 6.79 \text{ \AA}$, (PieW 73)) angenommen, für die aus Symmetriegründen $\eta = 0$ sein sollte. Diese Modifikation lag bei den Messungen dieser Arbeit mit Sicherheit nicht vor.

Die Messungen der TDPAD an ^{19}F bei Verwendung eines PTFE-Targets bei 80K ergaben eine Quadrupolfrequenz von 58.9 MHz mit einer schmalen Frequenzverteilung und einem Asymmetrieparameter $\eta = 0$. Dieser EFG wird gedeutet als Einfluß der C-F-Bindung in einer ungestörten $(\text{CF}_2)_n$ -Kette.

Polytetrafluoräthylen (PTFE, Teflon[®]) ist ein Kettenpolymer mit einem Molekulargewicht von $\sim 5 \cdot 10^5$ (BerP 51). Der "Schmelzpunkt", bei dem der Übergang von einer teilweise kristallinen zu einer vollständig amorphen Struktur auftritt, liegt bei $T_m \approx 630 \text{ K}$ (BunH 54). Röntgenbeugungsbilder von gezogenen PTFE-Fasern zeigten bei Temperaturen unterhalb $T = 293 \text{ K}$ die typischen Muster eines kristallinen Polymers, in dem die Kettenrichtung der Moleküle näherungsweise parallel zur Zugrichtung der Faser liegen. Die Kettenmoleküle bestehen aus äquidistanten CF_2 -Gruppen, wobei die C-Atome auf einer verdrehten Zickzack-Linie liegen. Diese C-Helix hat einen Radius von etwa $0.42 \text{ \AA}$ und eine Periode von $16.8 \text{ \AA}$ (oder

13 Kettenatomen); die Fluor-Helix hat bei gleicher Periode den Radius 1.64 (5) Å (BunH 54). Der C-F-Abstand in den CF_2 -Gruppen beträgt 1.36 Å und der C-C-C-Bindungswinkel in den Kohlenstoffketten 116° (Smi 55). Messungen der Linienbreite der ^{19}F -Resonanz an PTFE bei Temperaturen unter 200 K waren überdies mit der Annahme eines "starren Gitters" von $-\text{CF}_2$ -Molekülen verträglich.

Diese Strukturdaten ergeben Kettenmoleküle, die im gestreckten Zustand nahezu zylindrisch sind und daher leicht gegeneinander gleiten können, was in einem außerordentlich kleinen Reibungskoeffizienten resultiert.

Bezüglich der Strahlenbeständigkeit gehört das sonst durch seine hohe chemische und thermische Beständigkeit, sowie seine ausgezeichneten elektrischen Eigenschaften bekannte Polymer zu den empfindlichsten Stoffen. Es wird schon bei relativ geringen γ -Strahldosen ($< 10^7$ rad) in Folge von Kettenbrüchen spröde und bröcklig (RexW 65). Bei der Bestrahlung mit Neutronen oder Elektronen entsteht u.a. gasförmiges CF_4 (Cha 52).

Die hohe Strahlenempfindlichkeit des PTFE läßt eine Deutung der breiten Frequenzverteilung um $\nu_Q = 31$ MHz zu, die zur Reproduzierung des Modulationsspektrums notwendig war. Auch Sugimoto et al. (SugM 64) fand bei der TDPAD-Messung einen zeitunabhängigen Anteil im Modulationsspektrum, den er nicht erklären konnte und der nach den Ergebnissen dieser Arbeit (Tabelle 5.2.) als "hard core"-Wert einer breiten Frequenzverteilung angesehen werden muß. Nach dem oben gesagtem ist es wahrscheinlich, daß ein Fluorkern beim Einbau in ein Kettenmolekül dieses spaltet, so daß der Sondenkern während seiner Lebensdauer nicht mehr mit den Atomen in der ungestörten Kette sondern mit solchen am Kettenende oder in kleineren Molekülbruchstücken wechselwirkt. Dabei ist es für den Fit der experimentellen Daten nicht von Belang, ob diese "Defektfeldgradienten" einen Asymmetrieparameter $\eta \neq 0$ besitzen.

Aus den Messungen kann man den Bruchteil der Kerne, die auf einem regulären Molekülplatz eingebaut werden zu 24 (2)% bestimmen; 76 (2)% der Kerne "sehen" den stark frequenzverteilten EFG.

7.2. Der EFG in den rutilen Fluoriden der Übergangsmetalle

Betrachtet man den EFG am Fluorkernort in den zweiwertigen Fluoriden von Mg, Mn, Fe, Co, Ni und Zn (Rutil-Struktur), sowie Cr und Cu (Pseudo-Rutil -Struktur), so sind die Abweichungen von der Townes- und Dailey-Theorie recht erheblich ($\approx 50\%$, vgl. Abb. 6.1.). Dies ist zunächst darauf zurückzuführen, daß die z-Achse des EFG-Tensors nicht mit einer Fluor-Metall-Bindungsrichtung zusammenfällt. Berhardt und Mitarbeiter (BerR 77) haben für rutil Fluoride den kovalenten Anteil des EFG nach dem "bond-switching-model" (DasH 58) unter Berücksichtigung der drei nächsten Nachbarn eines Fluorions berechnet, und sie erhalten:

$$q_{\text{kov}} = - 1/2 \cdot f \cdot q_{\text{at}} \quad (6.3.)$$

Die Autoren setzten in die Rechnung für den Kovalenzfaktor f experimentell aus NMR- bzw. ESR-Messungen bestimmte Spindichtefaktoren des Fluor-2p-Orbitals ein, und deuten die Diskrepanz zwischen gemessenen und berechnetem kovalenten EFG durch einen Gitterfeldgradienten. Dabei nehmen die Autoren an, daß der experimentell gefundene EFG das gleiche Vorzeichen wie der Gittergradient hat; womit sich für alle Fluoride (bis zu einem Faktor 2) unterschiedliche Sternheimerfaktoren ergeben.

Die Annahme, daß der gemessene EFG das gleiche Vorzeichen wie der Gitteranteil besitzt, ist bislang nicht eindeutig bestätigt worden (Stö 78). Stöckmann und Mitarbeiter (StöA 74) erhielten bei der bislang einzigen Messung des Vorzeichens der Kopplungskonstanten von Fluor in MgF_2 einen negativen Wert für $e^2qQ(^{20}\text{F})/h$. Da die absolute Größe des aus dieser Messung extrahierten Quadrupolmomentes des ^{20}F mit der theoretischen Vorhersage von Wildenthal et al. (Wilm 71) übereinstimmte, nahmen die Autoren das ebenfalls vorausgesagte Vorzeichen für ^{20}F als positiv an.

Rechnungen des EFG in rutilen Fluoriden durch Stöckmann (Stö 78) mit Hilfe des einfachen Punktladungsmodells ergeben ein negatives Vorzeichen für e_q , während das realistischere, erweiterte Punktladungsmodell mit Berücksichtigung der Multipolpolarisierbarkeiten der Ionen das entgegengesetzte Vorzeichen liefert. Die absoluten Größen des EFG sind bei den Ergebnissen beider Rechnungen nicht mit den experimentellen Daten korreliert.

Dagegen liefert das von Bersohn und Shulman (BerS 66) vorgeschlagene Modell bestechende Ergebnisse.

Die Annahme des Modells ist, daß der gesamte EFG durch kovalente Beiträge der Bindungen zu den nächsten Nachbarn hervorgerufen wird. Beiträge von weiter entfernten Ionen werden vernachlässigt.

Unter diesen Annahmen wurden nach Gleichung (6.3.) und (3.8.) die ^{19}F -Quadrupolkopplungskonstanten berechnet. Die Übereinstimmung zwischen der Theorie (gestrichelte Gerade) und den experimentellen Werten ist befriedigend; insbesondere wird der Trend der Daten eindeutig reproduziert. Das legt aber den Schluß nahe, daß der gemessene und der kovalente EFG gleiche Vorzeichen haben sollten.

Ein weiteres Argument für das Dominieren des kovalenten EFG in den rutilen Fluoriden liefert auch der Vergleich der experimentell gefundenen Asymmetrieparameter η mit den nach dem "bond-switching-model" berechneten (BerR 77). Während nach dem Punktladungsmodell die Werte alle zu hoch liegen (mittlere Abweichung 30%), betragen die Abweichungen nach dem Kovalenzmodell im Mittel nur etwa 6%.

Zusammenfassend kann man sagen, daß alle Quadrupolkopplungskonstanten des ^{19}F in den betrachteten nichtkubischen Fluoriden allein durch den Einfluß der eigenen Elektronenhülle des Fluoratoms erklärt werden können. Die Symmetrie des EFG äußert sich dabei in der Gitterstruktur des Festkörpers, die jedoch nach diesem rohen Kovalenzmodell nicht vorhersagbar ist.

8. SCHLUSSBEMERKUNG

Die Methode der gestörten γ -Winkelverteilung ist ein probates Mittel um auch in nichtmetallischen Festkörpern die Quadrupolhyperfeinwechselwirkung zu messen. Zwar werden durch den Primärteilchenstrahl und den angeregten Sondenkern in allen Fluoriden beobachtbare Strahlenschäden erzeugt; die Messungen werden durch sie im wesentlichen nur insofern beeinflusst, als nicht alle Sondenkerne in eine ungestörte Gitterumgebung eingebaut werden. Man beobachtet bei allen nichtkubischen Targets stets einen Quadrupoltensor, der die nach dem Punktladungsmodell bzw. der Townes und Dailey-Theorie berechnete Symmetrie besitzt.

Die absolute Größe des EFG in nichtkubischen Fluoriden ist mit Hilfe des Punktladungsmodells einmal wegen der Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Sternheimerfaktors, zum anderen wegen der nichtkugelsymmetrischen Elektronenverteilung im Fluoratom beim Vorliegen teilweise kovalenter Bindungen, nicht zu berechnen. Dagegen führt die Theorie von Townes und Dailey, die nur den Beitrag der eigenen Elektronenhülle des Sondenkerns unter Zuhilfenahme der Elektronegativität der Bindungspartner berücksichtigt, erstaunlich gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

Elektrische Feldgradienten von strahlinduzierten Defekten konnten in kubischem CaF_2 im Temperaturbereich zwischen 80 und 298 K beobachtet werden. Da die betragsmäßige Berechnung eines Defekt-EFG in einem Ionenkristall gegenwärtig nicht möglich ist, können die experimentell gefundenen Feldgradienten nur dann definierten Defekten zugeordnet werden, wenn die Orientierungen der EFG im Kristallgitter bekannt sind. Da die Messungen an CaF_2 bei tiefen Temperaturen an Pulvertargets vorgenommen wurden, sind zur Klärung der Defektsituation in CaF_2 nach einer protoneninduzierten Fluorimplantation Messungen an Einkristallen unerläßlich. Aufgrund der Ergebnisse in CaF_2 scheint ein Teil der Sondenkerne dem Einfluß eines ausgedehnten Defektes ausgesetzt zu sein ($\eta \neq 0$), der auch bei Raumtemperatur noch nicht ausgeheilt ist und möglicherweise für den Alignmentverlust bis zu 1050 K verantwortlich ist. Messungen bis zum Schmelzpunkt von CaF_2 , die über diesen Defekt weiteren Aufschluß geben könnten, sind in Vorbereitung.

Anhang A1:Fluor-Quadrupolkopplungskonstanten in verschiedenen Festkörpern

Angegeben sind neben den Kopplungskonstanten die daraus berechneten elektrischen Feldgradienten (wobei $Q = 0.10$ barn gesetzt wurde), die Temperatur der Probe, Asymmetrieparameter η und die Breite der Frequenzverteilung δ in Prozenten der Quadrupolkopplungskonstanten $|e^2qQ/h|$. Die experimentellen Methoden sind abgekürzt durch:

- β -NMR: Magnetische Kernresonanz an β -instabilen Kernen
- DIMPAD: Zeitlich differentielle Messung der gestörten Winkelverteilung nach Kernreaktionen und Rückstoßimplantation der Sondenkerne in die Wirtsmatrix.
- TDPAD: Zeitlich differentielle Messung der gestörten Winkelverteilung nach Kernreaktionen.

Wirts- gitter	Sonde	Zustand (keV)	Methode	$\frac{Q}{\text{barn}}$	T/K	$\left \frac{e^2 q Q}{h} \right / \text{MHz}$	$\frac{e q}{10^{17} \text{ V/cm}^2}$	η	$\delta / \%$	Referenz
KHF ₂	¹⁹ F	197	TDPAD	0.10	90	19.5 (5)	8.1 (2)	-	17 (3)	Haa 75
Be	¹⁹ F	197	DIIMPAD	0.10	300	18.8 (2)	7.78 (8)	-	3 (3)	Haa 75
BeF ₂	¹⁹ F	197	TDPAD	0.10	293	6.30 (-)	2.6 (-)	-		Bud B 76
			TDPAD	0.10	293*	22.3 (3)	9.2 (1)	0.00 (3)	6	Ric W 68
(C ₂ F ₄) _n	¹⁹ F	197	TDPAD	0.10	80	21.0 (2)	8.7 (1)	0.27 (3)	8 (2)	diese Arbeit
					283, 77	60.0 (27)	24.8 (11)	-	9	Sug M 64
MgF ₂	¹⁹ F	197	TDPAD	0.10	80	58.9 (2)	24.4 (1)	-	4 (1)	diese Arbeit
					293*	9.9 (3)	4.1 (1)	0.36 (3)	2	Ric W 68
					298	10.6 (4)	4.4 (2)	0.25 (5)	7 (7)	diese Arbeit
SF ₆	²⁰ F	0	β -NMR	0.058	293, 12	5.77(2)	4.1	0.317(2)		Stö A 74
	¹⁹ F	197	TDPAD	0.10	77	-				Sug M 64
					80	66.3 (25)	27.4 (10)	-	-	diese Arbeit
ClF	¹⁹ F	197	TDPAD	0.10	77	82.7 (40)	34.2 (17)	-	9	Sug M 64
TiF ₃	¹⁹ F	197	TDPAD	0.10	293*	18.0 (3)	7.4 (1)	0.08 (5)	-	Ber R 75
VF ₃	¹⁹ F	197	TDPAD	0.10	293*	22.6 (3)	9.3 (1)	0.11 (5)	-	Ber R 75
CrF ₂	¹⁹ F	197	TDPAD	0.10	293*	13.1 (3)	5.4 (1)	1.00 (3)	5	Ric W 68
					298*	13.8 (3)	5.7 (1)	1.00 (5)	4 (1)	diese Arbeit
CrF ₃	¹⁹ F	197	TDPAD	0.10	293*	7.0 (3)	2.9 (1) _h	0.24 (-)	-	Ber R 75

* Angenommener Wert für die Temperatur (keine Temperaturangabe der Autoren)

Wirtsgitter	Sonde	Zustand (keV)	Methode	$\frac{Q}{\text{barn}}$	T/K	$\left \frac{e^2 q Q}{h} \right / \text{MHz}$	$\frac{e q}{10^{17} \text{ V/cm}^2}$	η	$\delta / \%$	Referenz
MnF ₂	¹⁹ F	197	TDPAD	0.10	293*	11.0 (3)	4.5 (1)	0.40 (3)	7	Ric W 68
KMnF ₃	¹⁹ F	197	TDPAD	0.10	298	11.1 (2)	4.6 (1)	0.48 (5)	7 (3)	diese Arbeit
KnnF ₃	¹⁹ F	197	TDPAD	0.10	90	10.9 (5)	4.5 (2)	-	22 (5)	Haa 75
RbMnF ₃	¹⁹ F	197	TDPAD	0.10	300	11.3 (2)	4.7 (1)	-	4 (4)	Haa 75
	¹⁹ F	197	TDPAD	0.10	10	12.8 (5)	5.3 (2)	-	29 (7)	Haa 75
	¹⁹ F	197	TDPAD	0.10	300	12.8 (5)	5.3 (2)	-	4 (4)	Haa 75
FeF ₂	¹⁹ F	197	TDPAD	0.10	293*	12.6 (3)	5.2 (1)	0.47 (3)	5	Ric W 68
	¹⁹ F	197	TDPAD	0.10	298	12.1 (3)	5.0 (2)	0.42 (5)	4 (3)	diese Arbeit
FeF ₃	¹⁹ F	197	TDPAD	0.10	293*	25.0 (3)	10.3 (1)	0.10 (5)	-	Ber R 75
CoF ₂	¹⁹ F	197	TDPAD	0.10	193*	15.2 (3)	6.3 (1)	0.48 (3)	4	Ric W 68
	¹⁹ F	197	TDPAD	0.10	298	16.6 (4)	6.9 (2)	0.48 (5)	6 (3)	diese Arbeit
KCoF ₃	¹⁹ F	197	TDPAD	0.10	300*	17.6 (2)	7.3 (1)	-	3 (3)	Haa 75
CoF ₃	¹⁹ F	197	TDPAD	0.10	293*	28.4 (3)	11.7 (1)	0	-	Ber R 76
NiF ₂	¹⁹ F	197	TDPAD	0.10	293*	18.8 (3)	7.8 (1)	0.44 (3)	6	Ric W 68
	¹⁹ F	197	TDPAD	0.10	298	19.1 (2)	7.9 (1)	0.35 (5)	3 (3)	diese Arbeit
KNiF ₃	¹⁹ F	197	TDPAD	0.10	300	21.4 (2)	8.9 (1)	-	2 (2)	Haa 75
CuF ₂	¹⁹ F	197	TDPAD	0.10	293*	19.0 (3)	7.9 (1)	1.00 (3)	5	Ric W 68
Zn	¹⁹ F	197	DIMPAD	0.10	293	8.54 (-)	3.53 (-)	-	-	Bud B 76

* Angenommener Wert für die Temperatur (keine Temperaturangabe der Autoren)

Wirts- gitter	Sonde	Zustand (keV)	Methode	$\frac{Q}{\text{barn}}$	T/K	$\left \frac{e^2 q Q}{h} \right / \text{MHz}$	$\frac{e \cdot q}{10^{17} \text{ V/cm}^2}$	η	$\delta / \%$	Referenz
Zn	^{19}F	197	DIMPAD	0.10	77 (10)	11.4 (7)	4.7 (3)	-	-	BreS 76
					293 (10)	11.4 (11)	4.7 (5)	-	-	
					413 (10)	8.0 (11)	3.3 (5)	-	-	
					473 (10)	7.6 (11)	3.1 (5)	-	-	
ZnF_2	^{19}F	197	TDPAD	0.10	523 (10)	6.4 (6)	2.6 (3)	-	-	Ber R 75 diese Arbeit Bud B 76 Bud B 76
					573 (10)	6.4 (6)	2.6 (3)	-	-	
					293*	16.2 (3)	6.7 (1)	0.43 (3)	-	
					298	17.5 (4)	7.2 (2)	0.43 (5)	4 (2)	
In	^{19}F	197	DIMPAD	0.10	293	2.55 (-)	1.05 (-)	-	-	
Sn	^{19}F	197	DIMPAD	0.10	293	4.95 (-)	2.05 (-)	-	-	

* Angenommener Wert für die Temperatur (keine Temperaturangabe der Autoren)

Anhang A2:

Röntgenstreudaten und Schmelzdiagramm des Mischkristallsystems CaF_2/VF_3

Von den durch Zusammenschmelzen von CaF_2 und VF_3 bei etwa 2000 K im Hochvakuum hergestellten CaF_2/VF_3 -Mischkristallen wurden mit einem Röntgendiffraktometer der Fa. Siemens Debye-Scherrer-Untersuchungen durchgeführt. Die Experimente wurden an der $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung vorgenommen; die pulverisierten Proben wurden dabei mit Vaseline auf einen Aluminiumhalter aufgebracht. Die Ergebnisse der Messungen für verschiedene Vanadiumfluorid-Konzentrationen bei Raumtemperatur sind in Abb. A2.1 gezeigt. Abgesehen von Intensitätsänderungen sind die Spektren von CaF_2 und CaF_2/VF_3 -Mischkristallen der Konzentrationen 1.94%, 3.94% und 18.68% im wesentlichen identisch. Bei dem Mischkristall mit 37.55 Mol% VF_3 tritt bei einem doppelten Streuwinkel von $2\theta = 26.61^\circ$ ein prominenter

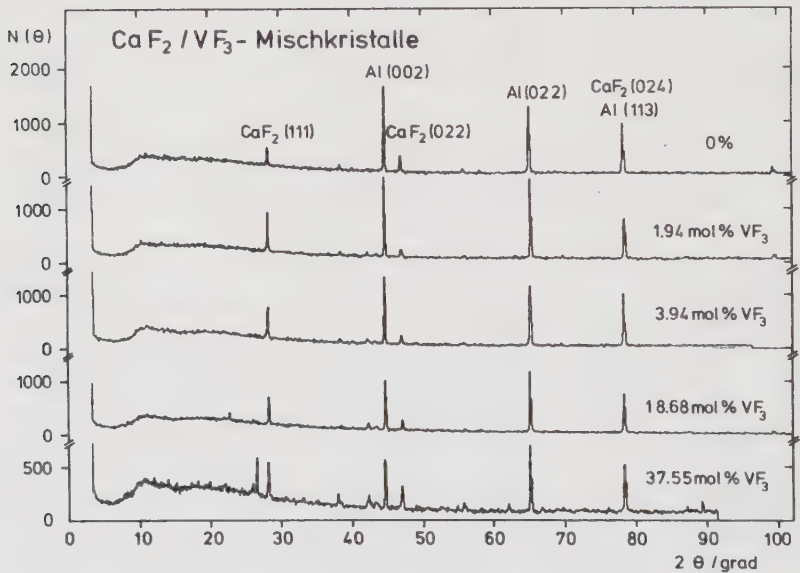


Abb. A2.1.: Röntgenstrukturanalyse der verwendeten CaF_2/VF_3 -Mischkristalle. Die Aluminium-Reflexe rühren vom Probenhalter des Röntgendiffraktometers her.

Peak auf, der möglicherweise von einer nichtkubischen Mischphase der Zusammensetzung CaVF_5 herrührt, wie sie von (Cre 69) gefunden wurde. Wie das Schmelzdiagramm des Systems CaF_2 - VF_3 zeigt (Abb. A2.2., entnommen aus Cre 69), ist eine Ausscheidung einer Vanadiumfluorid-reichen Phase durch zu langsames Abkühlen der Schmelze durchaus möglich.

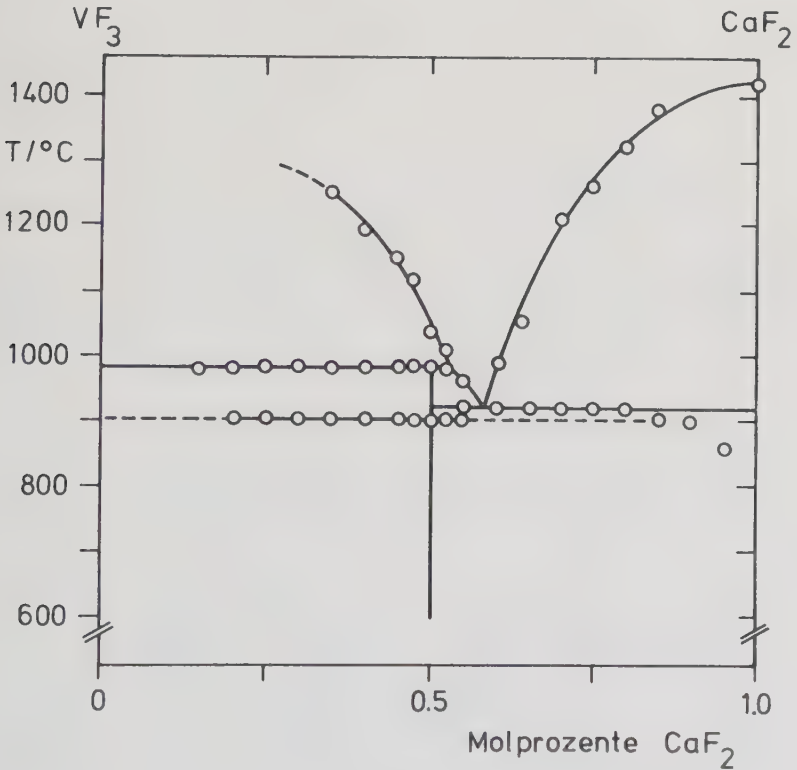


Abb. A2.2.: Schmelzdiagramm des Systems CaF_2/VF_3 , entnommen aus (Cre 69).

Literaturverzeichnis

- (Abr 61) A.Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism",
Oxford University Press (1961) Großbritannien
- (Ajz 78) F.Ajzenberg-Selove, Nucl. Phys. A300(1978)1
- (All 61) A.L.Allred, J. Inorg. Nucl. Chem. 17(1961)215
- (BauJ 78) R.Bauer, J.Johansen, P.Limkilde, Hyperfine Interact.
4(1978)906
- (BeaH 69) J.H.Beaumont, W.Hayes, Proc.Roy. Soc. A309(1969)41
- (BeaH 70) J.H.Beaumont, W.Hayes, D.L.Kirk, G.P.Summers, Proc.
Roy. Soc. A315(1970)69
- (BeaW 78) D.G.Beanland, J.S.Williams, Radiation Effects 36(1978)15
- (BarS 54) R.G.Barnes, W.V.Smith, Phys. Rev. 93(1954)95
- (BarT 71) E.Barsis, A.Taylor, Phys. Rev. B3(1971)1506
- (BerP 51) K.L.Berry, J.H.Peterson, J. Amer. Chem. Soc. 73(1951)5195
- (BerR 75) Chr.Bernhard, F.W.Richter, Beitrag auf der Tagung des
"Verbundes nukleare Festkörperforschung des BMFT"
(1975)Ebermannstadt/BRD
- (BerR 77) Chr. Bernhard, F.W.Richter, D.Babel, Z. Naturforsch.
32a(1977)1119
- (BerS 66) R.Bersohn, R.G.Shulman, J. Chem. Phys. 45(1966)2298
- (Bet 30) H.A.Bethe, Ann. Physik 5(1930)325
- (Ble 67) J.Bleck, Diplomarbeit, Hahn-Meitner-Institut (1967)Berlin
- (Bli 56) R.J.Blinstoyle, Revs. Modern Phys. 28(1956)76
- (BreS 76) R.Brenn, G.D.Sprouse, G.Yue, O.Klepper, Nucl. Phys.
A265(1976)35
- (BudB 76) C.Budtz-Jørgensen, K.Bonde-Nielsen, F.Abilskov, T.K.
Laursen, W.Semmler, R.Sielemann, Th.Wichert, Hyperfine
Interact. 2(1976)238

- (BunH 54) C.W.Bunn, E.R.Howells, Nature 174(1954)549
- (BurW 61) G.Burns, E.G.Wikner, Phys. Rev. 121(1961)155
- (Cas 36) H.B.G.Casimir, "On the Interaction between Nuclei and Electrons", Teyler's Tweede Genootschap, E.F.Bohn (1936)Haarlem.
- (CasK 57) T.G.Castner, W.Känzig, J. Chem. Solids 3(1957)178
- (CatN 73) C.R.A.Catlow, M.J.Norgett, J. Phys. C6(1973)1325
- (Cha 52) A.Charlesby, AERE MR-978(1952)Harwell.
- (Cha 65) L.T.Chadderton, "Radiation Damage in Crystals", Methuen & Co. Ltd., London, John Wiley & Sons Inc., New York , (1966)
- (CheF 71) A.K.Cheetham, B.E.F.Fender, M.J.Cooper, J. Phys. C4 (1971)3107
- (Chr 69) H.R.Christen, "Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie", Verlag Säuerländer/Aarau, Verlag Salle/Frankfurt/Main (1969)
- (Coh 54) M.H.Cohen, Phys. Rev. 96(1954)1278
- (CohR 57) M.H.Cohen, F.Reif, Solid State Phys. 5(1957)321
- (Cou 69) C.A.Coulson, "Die chemische Bindung", S.Hirzel Verlag (1969)Stuttgart.
- (CraS 72) J.H.Crawford jr., L.M.Slifkin, (eds.), "Point Defects in Solids", Vol. 1, Plenum Press (1972) New York.
- (Cre 69) J.-C.Cretenet, Compt. Rend. C10(1969)945
- (DaiT 55) B.P.Dailey, C.H.Townes, J. Chem. Phys. 23(1955)118
- (DasH 58) T.P.Das, E.L.Hahn, Solid State Phys. Suppl.1(1958)1
- (DicH 76) M.H.Dickens, W.Hayes, M.T.Hutchings, J. de Physique, Colloque C7(1976)353
- (DieV 57) G.J.Dienes, G.H.Vineyard, "Radiation Effects in Solids", Interscience Publ. Inc. (1957) New York.

- (DubA 76) D.Dubbers, H.Ackermann, M.Grupp, P.Heitjans, H.-J. Stöckmann, Z. Physik B25(1976)363
- (Eva 76) R.C.Evans, "Einführung in die Kristallchemie", Walter de Gruyter (1976) Berlin-New York.
- (FeiF 55) A.M.Feingold, S.Frankel, Phys. Rev. 97(1955)1025
- (FeiJ 69) F.D.Feiock, W.R.Johnson, Phys. Rev. 187(1969)39
- (FerR) M.Ferentz, N.Rosenzweig, "Tables of F Coefficients" (ANL Report 5324
- (FraS 65) H.Frauenfelder, R.M.Steffen in " α -, β - and γ -Ray Spectroscopy", North Holland (1965) Amsterdam.
- (Fro 66) C.Froese, J. Chem. Phys. 45(1966)1417
- (Gor 53) W.Gordy, "Microwave Spectroscopy", John Wiley & Sons (1953) New York.
- (GorT 56) W.Gordy, W.J.O.Thomas, J. Chem. Phys. 24(1956)439
- (GueT 78) M.Guermazi, P.Therenard, P.Faisant, M.G.Blanchin, C.H.S. Dupuy, Radiation Effects 37(1978)99
- (GunW 67) M.R.Gunye, C.S.Warke, Phys. Rev. 159(1967)885
- (Haa 75) H.Haas, Beitrag auf der Tagung des "Verbundes nukleare Festkörperforschung des BMFT" (1975) Ebermannstadt/BRD.
- (Han 25) W.Hanle, Ergeb. Exak. Naturw. 4(1925)214
- (Hay 74) W.Hayes (ed.), "Crystals with the Fluorite Structure", Clarendon Press (1974) Oxford.
- (HeuK 73) R.Heusinger, W.Kreische, W.Lampert, K.Reuter, K.Roth, K.Thomas, Phys. Rev. Lett. 31(1973)899
- (HeuK 74) R.Heusinger, W.Kreische, W.Lampert, K.Reuter, K.Roth, K.Thomas, Phys. Lett. 49B(1974)269
- (Hin 68) J.Hinze, Fortschr. Chem. Forsch. 9(1968)488
- (Jac 75) J.D.Jackson, "Classical Electrodynamics", John Wiley & Sons Inc. (1975) New York.
- (Kan 55) T.Kanda, J. Phys. Soc. Japan 10(1955)85

- (KinP 55) G.H.Kinchin, R.S.Pease, Rept. Progr. Phys. 18(1955)1
- (Kop 57) H.Kopfermann, "Nuclear Moments", Academic Press (1957) London-New York.
- (Kra 54) J.van Kranendonk, Physica 20(1954)781
- (Kre 75) W.Kreische, Nucl. Instr. Meth. 128(1975)261
- (KreM 78a) W.Kreische, H.-U.Maar, H.Niedrig, K.Reuter, K.Roth, Nucl. Instr. Meth. 150(1978)325
- (KreM 78) W.Kreische, H.-U.Maar, H.Niedrig, K.Reuter, K.Roth, Hyperfine Interact. 4(1978)732
- (KreN 76) W.Kreische, H.Niedrig, H.Pemsel, K.Reuter, K.Roth, J. de Physique, Colloque C7(1976)496
- (KreN 78) W.Kreische, H.Niedrig, K.Reuter, K.Roth, K.Thomas, Phys. Rev. C17(1978)2006
- (Lei 71) H.J.Leisi in "Angular Correlations in Nuclear Disintegration", H.van Krugten, B. van Nooijen (eds.), Rotterdam University Press (1971) Niederlande.
- (Loe 75) W.Loeffler, Dissertation (1975) Erlangen.
- (Luc 69) E.A.C.Lucken, "Nuclear Quadrupole Coupling Constants", Academic Press (1969) London.
- (Maa 77) H.-U.Maar, Diplomarbeit, Physikalisches Institut der Universität Erlangen (1977)
- (Mar 68) P.Marmier, "Kernphysik 1", Verlag der Mathematiker und Physiker an der ETH Zürich (1968) Zürich.
- (Ma1M 78) M.K.Mallick, S.K.Mun, S.Mishra, J.C.Chang, T.P.Das, Hyperfine Interact. 4(1978)914
- (NijW 58) B.R.A.Nijboer, F.W.de Wette, Physica 24(1958)422
- (NorS 70) L.C.Northcliffe, R.F.Schilling, Nuclear Data Tables A7(1970)233
- (PasW 69) E.Paschalis, A.Weiss, Theor. Chem. Acta (Berlin) 13(1969)381

- (Pau 64) L. Pauling, "Die Natur der chemischen Bindung", Verlag Chemie (1964) Weinheim/Bergstraße
- (PetB 54) I.W. Peterson, C.A. Barnes, W.A. Fowler, C.C. Lauritsen, Phys. Rev. 94 (1954) 1075
- (PieW 73) W. Pies, A. Weiss, "Crystal Structure Data of Inorganic Compounds" in "Landolt-Börnstein NS III/7a, Springer-Verlag (1973) Berlin/Heidelberg/New York
- (RecW 73) K. Recker, F. Wallrafen, Ber. Dt. Keram. Ges. 50 (1973) 68
- (ReuK 75) K. Reuter, W. Kreische, H. Niedrig, K. Roth, Jahresbericht des Physik. Inst. (1975), Erlangen
- (RexW 65) E. Rexer, L. Wuckel, "Chemische Veränderungen von Stoffen durch energiereiche Strahlung", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (1965) Leipzig
- (RicW 68) F.W. Richter, D. Wiegandt, Z. Physik 217 (1968) 225
- (RinH 78) H. Rinneberg, H. Haas, Hyperfine Interactions 4 (1978) 678
- (RotS 73) S. Rothenberg, H.F. Schaefer, J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 2095
- (Sch 57) G. Schoknecht, Z. Naturforsch. 12a (1957) 983
- (SchH 78) G. Schatz, P. Heubes, Hyperfine Interactions 4 (1978) 751
- (SchR 75) G. Schatz, M.H. Rafailovich, W.A. Little, G.D. Sprouse, Phys. Rev. Lett. 35 (1975) 1086
- (Sei 40) F. Seitz, "The Modern Theory of Solids", Mc.Graw-Hill (1940) New York
- (SenN 77) K.D. Sen, P.T. Narashimhan, Phys. Rev. B15 (1977) 95
- (She 32) J. Sherman, Chem. Rev. 11 (1932) 93
- (Shu 61) R.G. Schulman, Phys. Rev. 121 (1961) 125
- (Smi 55) J.A. Smith, Disc. Faraday Soc. 19 (1955) 207
- (SonS 72) E. Sonder, W.A. Sibley in "Point Defects in Solids", ed. by J.H. Crawford jr., L.M. Slifkin, Plenum Press (1972) New York - London

- (Ste 50) R.M. Sternheimer, Phys. Rev. 80 (1950) 102
- (SteA 75) R.R. Steffen, K. Alder, in "The Electromagnetic Interaction in Nuclear Spectroscopy", North Holland, (1975) Amsterdam
- (Stö 78) H.J. Stöckmann, private Mitteilung (1978)
- (StöA 74) H.J. Stöckmann, H. Ackermann, D. Dubbers, M. Grupp, P. Heitjans, Z. Physik 269 (1974) 47
- (StöD 78) H.J. Stöckmann, D. Dubbers, M. Grupp, H. Ackermann, P. Heitjans, Z. Physik 830 (1978) 19
- (SugM 64) K. Sugimoto, A. Mizobuchi, K. Nakai, Phys. Rev. B134 (1964) 539
- (Tau 78) H. Tauwaldt, Zulassungsarbeit (1978) Erlangen (in Vorbereitung)
- (Tho 69) M.W. Thompson, "Defects and Radiation Damage in Metals", Cambridge University Press (1969) Großbritannien
- (ThoW 77) D.A. Thompson, R.S. Walker, J.A. Davies, Radiation Effects 32 (1977) 135
- (TowD 49) C.H. Townes, B.P. Dailey, J. Chem. Phys. 17 (1949) 782
- (UnrN 71) W.P. Unruh, L.G. Nelsen, J.T. Lewis, J.L. Kopolus, J. Phys. C4 (1971) 2992
- (Weg 66) H. Wegener, "Der Mößbauer-Effekt und seine Anwendungen in Physik und Chemie", Bibliographisches Inst., (1966) Mannheim
- (Wet 61) F.W. de Wette, Phys. Rev. 123 (1961) 103
- (WetS 65) F.W. de Wette, G.E. Schacher, Phys. Rev. 137A (1965) 92
- (Wilm 71) B.H. Wildenthal, J.B. McGrory, P.W.M. Glaudemans, Phys. Rev. Lett. 26 (1971) 96
- (Wit 78) W. Witthuhn, Beitrag auf der Tagung des "Verbundes nukleare Festkörperforschung des BMFT" (1978) Ebermannstadt/BRD
- (YosM 56) K. Yosida, T. Moriya, J. Phys. Soc. Japan 11 (1956) 33

LEBENS LAUF

Kurt Reuter

- 17.6.1949 Geburt in Nürnberg; Eltern: Fritz Reuter,
Polizeibeamter und Käthe Reuter, geb. Schwarz
- 1955 - 1959 Volksschule in Nürnberg
- 1959 - 1968 Hans-Sachs-Gymnasium in Nürnberg
- Juli 1968 Abitur
- 1968 - 1974 Physikstudium an der Friedrich-Alexander-
Universität Erlangen-Nürnberg
- Februar 1971 Diplomvorprüfung
- November 1973 Heirat mit Barbara Reuter, geb. Rummelin
- Februar 1974 Diplomexamen mit der Arbeit: "Ein Polarimeter
zur Bestimmung der Zirkularpolarisation von
 γ -Quanten nach Kernreaktionen mit polarisier-
ten Teilchen"
- Febr. 1974 - Juli 1974 Wissenschaftlicher Teilzeitangestellter am
I. Physikalischen Institut der Universität
Erlangen-Nürnberg
- April 1974 - Juli 1974 Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei der Siemens
AG, Nürnberg: "Möglichkeiten des Einsatzes von
Quadrupolmassenfiltern bei der Atemgasanalyse"
- Aug. 1974 - Jan. 1975 Reise nach Nepal
- Febr. 1975 - Okt. 1975 Wissenschaftlicher Angestellter am I. Physika-
lischen Institut der Universität Erlangen-
Nürnberg
- ab Nov. 1975 Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissen-
schaftlichen Assistenten am I. Physikalischen
Institut der Universität Erlangen-Nürnberg
- 19.2.1978 Tochter Sabine

Offset —
Siebdruck 
S.Kriegelstein

Bierlachs Weg 37 8520 Erlangen
Telefon 09131/33907